

Forschungszentrum Jülich



Institut für Festkörperforschung

***Strukturelle Charakterisierung von Grenzflächen
und Korngrenzen in CVD-Diamantfilmen
auf Silizium-Substraten mittels hochauflösender
Verfahren der Transmissionselektronenmikroskopie***

Dirk Wittorf

Jül-3637

***Strukturelle Charakterisierung von Grenzflächen
und Korngrenzen in CVD-Diamantfilmen
auf Silizium-Substraten mittels hochauflösender
Verfahren der Transmissionselektronenmikroskopie***

Dirk Wittorf

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3637
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-3637
D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publication@fz-juelich.de

Strukturelle Charakterisierung von Grenzflächen und Korngrenzen in CVD-Diamantfilmen auf Silizium-Substraten mittels hochauflösender Verfahren der Transmissionselektronenmikroskopie

Grenzflächen und Korngrenzen in [001]-orientierten CVD-Diamantfilmen (*chemische Gasphasenepitaxie, CVD*) auf Silizium-Substraten wurden in Aufsichts- und Querschnittsproben mittels der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie und der Elektronenenergieverlustspektroskopie untersucht. Die unterschiedlichen Strukturen und Orientierungsbeziehungen der Grenzflächen zwischen Diamantkörnern und Silizium-Substraten, $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten, β -Siliziumkarbid-Zwischenschichten und -Substraten werden dargestellt. Im Falle einer direkten Ankopplung der Netzebenen an der Grenzfläche koppeln im Mittel entweder drei Diamant- an zwei Silizium-Netzebenen oder fünf Diamant- an vier Siliziumkarbid-Netzebenen, wodurch die hohe Gitterfehlانpassung zwischen Diamant und dem Substrat nahezu kompensiert wird. Bei der Analyse der Grenzflächen wird ein NCSL-Modell (*near coincidence-site lattice*) angewandt. Kleinwinkelkorngrenzen und {111}-facettierte Großwinkelkorngrenzen bilden sich während des kolumnaren Wachstums der Diamantkörner. Hochauflösende Abbildungen des Diamantgitters in der [001]-Zonenachse zeigen die Struktur von Kleinwinkelkorngrenzen, die mit einem Versetzungsmodell beschrieben werden kann. Die Zugabe von Bor in die Gasphase führt zu einem verstärktem lateralen Wachstum der Diamantkörner, zur Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen und zu einem erhöhten Orientierungsgrad der Diamantkörner an der Filmoberfläche. Ein Modell wird für die Bildung von Grenzflächenstrukturen in den Frühphasen der Diamantdeposition vorgeschlagen. Die Verwendung von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten in der Diamant-Heteroepitaxie wird diskutiert und die Strukturen der Grenzflächen und Korngrenzen werden analysiert.

Structural characterization of interfaces and grain boundaries in CVD diamond films on silicon substrates by high-resolution methods of transmission electron microscopy

Interfaces and grain boundaries in [001]-oriented diamond films deposited on silicon(001) by chemical vapor deposition has been investigated in plan-view and cross-section samples by high-resolution transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy. The different interface structures and orientation relationships between diamond films and silicon substrates, $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -buffer layers, β -silicon carbide interlayers and substrates are shown. Interfaces with a direct coupling of the lattice planes are observed with an average matching of either three diamond to two silicon lattice planes or five diamond to four silicon carbide lattice planes. The interfaces are analyzed by the use of a near coincidence-site lattice model. Small-angle and {111}-faceted large-angle grain boundaries are formed during columnar growth of the diamond grains. Small-angle grain boundaries in 10 μm thick diamond films are shown in high-resolution micrographs in the [001]-zone axis and can be described by the dislocation model. The presence of boron in the gas phase was found to enhance the step-flow lateral grain growth and leads to the formation of small-angle grain boundaries. As a result, the degree of orientational perfection of the diamond films is improved. A model is proposed for the formation of the interfaces in the early stages of the diamond film deposition. The use of $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -buffer layers for the diamond heteroepitaxy is discussed and the structures of the interfaces and of the grain boundaries are analyzed.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Fortschritte in der Charakterisierung von CVD-Diamantschichten	7
2.1	Optimierung der Schichtherstellung	8
2.2	Untersuchungen zur Nukleation und zum Schichtwachstum	8
2.3	Si _{1-x} C _x -Pufferschichten für die Diamant-Heteroepitaxie auf Silizium-Substraten	9
2.4	Struktur von Grenzflächen	10
2.5	Struktur von Korngrenzen	11
2.6	Korrelation von mikroskopischen mit makroskopischen physikalischen Parametern	12
3	Experimentelle Methoden	13
3.1	Hochauflösende Elektronenmikroskopie	13
3.1.1	Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der kristallinen Probe	14
3.1.2	Kontrasttransferfunktion des Elektronenmikroskops	14
3.1.3	Hochspannungs-Elektronenmikroskopie	18
3.2	Elektronenenergieverlustspektroskopie	19
3.2.1	Struktur eines Elektronenenergieverlustspektrums	20
3.2.2	Parameter	25
3.2.3	Korrekturen am gemessenen Spektrum	29
3.3	Präparation der Diamantschichten für die Transmissionselektronenmikroskopie	32
3.3.1	Präparation von (001)-orientierten Aufsichtsproben	32
3.3.2	Präparation von (110)-orientierten Querschnittsproben	33
3.3.3	Ionendünnung von Diamantproben unter flachem Winkel	34
3.4	Herstellung von Diamantschichten durch die Gasphasendeposition	37
3.5	Abscheidebedingungen der untersuchten Proben	38

4 Experimentelle Ergebnisse	45
4.1 Untersuchungen zur Keimbildung, zum Wachstum und von Pufferschichten . . .	45
4.1.1 Nukleationsphase	45
4.1.2 Wachstumsphase	53
4.1.3 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Schichten	61
4.1.4 Übergreifende Zusammenfassung	65
4.2 Untersuchungen der Grenzflächen	68
4.2.1 Struktur der Diamant-Silizium-Grenzflächen	68
4.2.2 Struktur der Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche	75
4.2.3 Elektronenenergieverlustspektroskopie an der Grenzfläche	81
4.2.4 Übergreifende Zusammenfassung	83
4.3 Untersuchungen der Korngrenzen	85
4.3.1 Zwillingskorngrenzen und Stapelfehler	85
4.3.2 Kleinwinkelkorngrenzen	89
4.3.3 Großwinkelkorngrenzen	92
4.3.4 Korngrenzen im Bor-dotierten Diamant	93
4.3.5 Elektronenenergieverlustspektroskopie an Korngrenzen	94
4.3.6 Übergreifende Zusammenfassung	96
4.4 Korrelation der mikrostrukturellen mit physikalischen Parametern	99
4.4.1 Korrelation mit thermischen Eigenschaften	101
4.4.2 Diamantdeposition unter Zugabe von Bor: Korrelation mit Kristallorientierungen an der Filmoberfläche	102
4.4.3 Eigenspannungen in CVD-Diamantfilmen	105
4.4.4 Korrelation mit mechanischen Eigenschaften	107
5 Diskussion	109
5.1 Modell: Keimbildung und Wachstum von Diamant	109
5.1.1 Nukleationsphase	110
5.1.2 Wachstumsphase	115
5.2 Verwendung von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten in der Diamant-Heteroepitaxie	118
5.2.1 Spannungsrelaxation von Pufferschichten niedriger Kohlenstoffkonzentration	119
5.2.2 Spannungsrelaxation von Pufferschichten hoher Kohlenstoffkonzentration	119

5.2.3	Vergleich der unterschiedlichen Relaxationsmechanismen	120
5.3	Struktur der Diamant-Substrat-Grenzflächen	121
5.3.1	Facettierung und Ankopplung der Netzebenen an den Grenzflächen . .	121
5.3.2	Koinzidenzgitter-Modell	122
5.3.3	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	127
5.3.4	Beschreibung der Grenzfläche im Modell einer Kleinwinkel- Kippkorngrenze	128
5.4	Struktur der Korngrenzen in Diamantfilmen	130
5.4.1	Bildung von Zwillingskorngrenzen und Stapelfehler	131
5.4.2	Beschreibung von Kleinwinkelkorngrenzen im Versetzungsmodell	134
5.4.3	Facettierung von Großwinkelkorngrenzen	135
5.4.4	Einfluß der Bor-Dotierung auf die Orientierung der Korngrenzen	136
6	Zusammenfassung	141
	Anhang	147
A	Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie	147
A.1	Pseudomorphe Schichten	147
A.2	Vegard'sche Gesetz zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes	149
B	Röntgenographische Spannungsanalysen	151
C	Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit	155
D	Notationen	157
D.1	Abkürzungen	157
D.2	Physikalische Variablen	157
D.3	Physikalische Konstanten	158
	Literaturverzeichnis	159

Kapitel 1

Einleitung

Die außergewöhnlichen Materialparameter von Diamant, wie z.B. die große elektronische Bandlücke von 5,5 eV oder die hohe thermische Leitfähigkeit von $20 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei Raumtemperatur [Fie92, Wor94], qualifizieren Diamant als potentiell Material für die Mikroelektronik. Die physikalischen Eigenschaften von Naturdiamanten sind Grundlage für die Vorstellung, daß auf synthetischem Diamant basierende Bauelemente sich gegenüber herkömmlichen Halbleitern wie Silizium oder Galliumarsenid durch ihre Hochleistungs- und Hochfrequenzeigenschaften auszeichnen [Joh65, Key72, She89]. Neben der Synthese von Diamant bei hohen Drücken und hohen Temperaturen kann Diamant auch in einem Bereich thermodynamischer Metastabilität bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen und niedrigen Drücken aus Wasserstoff-Kohlenwasserstoff-Gemischen hergestellt werden. Es haben sich vier Verfahren zur Niederdrucksynthese von Diamant etabliert: Die chemische Gasphasendeposition (*chemical vapor deposition, CVD*), das Heißdrahtverfahren, die Abscheidung mittels Gleichstrom-Bogenentladung und mittels Acetylen-Sauerstoff-Flamme [Bac92]. Die chemische Gasphasendeposition erfüllt von diesen Verfahren am besten die Anforderungen der Mikroelektronik an die Qualität der Diamantschichten bezüglich der Phasenreinheit, dem Orientierungsgrad und der Oberflächenrauigkeit [Sau95].

In den frühen achtziger Jahren gelang die Niederdrucksynthese von Diamant über die Dissoziation von Wasserstoff-Kohlenwasserstoff-Gemischen auf Silizium-Substraten und anderen Fremdsubstraten wie z.B. Molybdän, Wolfram, Gold und Kupfer [Spi81]. Ein entscheidender Fortschritt in der chemischen Gasphasendeposition von Diamant auf (001)-orientierten Silizium-Substraten wurde durch das Anlegen einer Gleichspannung zwischen Plasma und Silizium-Substrat in der Nukleationsphase erreicht [Jia92, Jia93]. Die Dissoziation von Wasserstoff-Kohlenwasserstoff-Gemischen wird durch eine Mikrowelleneinstrahlung in das Plasma unterstützt. Es konnten hohe Nukleationsdichten auf einkristallinen Silizium-Substraten ohne vorheriges mechanisches Aufrauen der Substratoberflächen erzielt werden. Die Prozeßoptimierung führte erstmals zum Abscheiden hochorientierter Diamantschichten, bei denen die parallel zu den {110}-Netzebenen orientierten Korngrenzen der (001)-Oberflächenfacetten einzelner kolumnar wachsender Diamantkörner nahezu parallel zueinander ausgerichtet sind.

Das Ziel dieser Arbeit ist die mikroskopische Charakterisierung der Struktur von Grenzflächen und Korngrenzen in hochorientierten Diamantfilmen auf (001)-orientierten Silizium-

Substraten. Der methodische Schwerpunkt ist die Charakterisierung mit konventioneller und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie und mit der hochortsauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie der CVD-Diamantschichten. Die hochauflösenden Verfahren der Elektronenmikroskopie ermöglichen es, die Ankopplungen von Netzebenen an den Grenzflächen abzubilden und lokal Fremdphasen an der Grenzfläche zu analysieren. Diese Informationen werden zur Korrelation mit makroskopischen physikalischen Parametern und damit zur Optimierung des Schichtwachstums genutzt.

Die mikroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit betreffen insbesondere (i) Frühstadien der Deposition, (ii) Diamantschichten aus der Wachstumsphase, (iii) Einsatz von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten in der Heteroepitaxie von Diamant auf Silizium-Substraten, (iv) Struktur und Orientierungsbeziehungen von Grenzflächen zwischen Diamant und Silizium als auch zwischen Diamant und Siliziumkarbid, (v) Struktur von Korngrenzen in undotierten und Bor-dotierten Diamantschichten auf Silizium-Substraten und (vi) die Korrelation mikroskopischer Eigenschaften mit makroskopischen physikalischen Eigenschaften. Dies betrifft den thermischen Grenzflächenwiderstand, die Orientierung der Oberflächenfacetten, die Eigenspannung der Diamantfilme nach Deposition und mechanische Eigenschaften dünner CVD-Diamantfilme, die durch den Youngschen Elastizitätsmodul charakterisiert sind.

Die Herstellung der untersuchten Diamantschichten auf (001)-orientierten Silizium-Substraten erfolgte im Rahmen des BMBF-Verbundes „Entwicklung halbleitender Diamantschichten und deren Qualifikation als Material für aktive elektronische Bauelemente“ bei den Projektpartnern Daimler-Benz AG (Bereich Forschung und Technik, Ulm) und dem Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (FhG-IST, Braunschweig). Die experimentellen Arbeiten zur Optimierung der Schichtdepositionsprozesse wurden mit den Schichtherstellern koordiniert. Für die Untersuchungen der Grenzfläche zwischen Diamant und Siliziumkarbidsubstrat wurden Diamantschichten auf Siliziumkarbidsubstraten am Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik (FhG-IAF, Freiburg) abgeschieden. Die Arbeiten des BMBF-Verbundes führten bei den Projektpartnern Daimler-Benz AG und der Abteilung für elektronische Bauelemente und Schaltungen der Universität Ulm zur Entwicklung erster elektronischer Bauelemente aus CVD-Diamantfilmen. Feldeffekt-Transistoren, Schottky-Dioden, Ultraviolett-Detektoren und Mikrosensoren und -aktoren können realisiert werden und zeigen als Labormuster attraktive Eigenschaften. In Feldeffekt-Transistoren mit Ladungsträgerfluß im Oberflächenkanal konnten Stromdichten über 20 mA/mm und Durchbruchspannungen bis 60 V erreicht werden. Ultraviolett-Detektoren zeichnen sich durch einen hohen Wirkungsgrad und einer hohen Dynamik mit einer Abklingzeit von nur 24 ns aus [Ebe97, Glu97a, Glu97b, Güt98]. Basis dieser Entwicklungen ist ein Verständnis der mikroskopischen Prozesse bei der Nukleation und dem Wachstum von Diamant auf Silizium-Substraten.

Der wissenschaftliche Stand der mikroskopischen Untersuchungen von CVD-Diamantfilmen auf (001)-orientierten Silizium-Substraten zu Beginn dieser Arbeit und die auf diesem Gebiet erreichten Fortschritte unter Berücksichtigung der Resultate dieser Arbeit bis zum aktuellen Stand sind im folgenden Kapitel dargestellt.

Kapitel 2

Fortschritte in der Charakterisierung von CVD-Diamantschichten auf (001)-Siliziumsubstraten

In diesem Kapitel wird der wissenschaftliche Stand bezüglich der mikrostrukturellen Charakterisierung von Grenzflächen und Korngrenzen in CVD-Diamantfilmen zum einen vor Beginn der Arbeit vorgestellt, zum anderen sind die Ansatzpunkte der mikroskopischen Untersuchungen und die erzielten Fortschritte dieser Arbeit dargestellt. Eine Zusammenfassung der bisher im Rahmen dieser Arbeit publizierten Ergebnisse ist im Anhang C gegeben.

Mit der chemischen Gasphasendeposition konnten durch Anwendung einer Spannung (*Biasspannung*) zwischen Plasma und Substrat während der Nukleationsphase hochorientierte Diamantfilme auf (001)-orientierten Siliziumsubstraten [Jia92, Sto92a] und auf β -Siliziumkarbid-Substraten [Sto92a, Kaw95] hergestellt werden. Die in dieser Arbeit untersuchten Diamantfilme sind mit dem Verfahren der chemischen Gasphasendeposition hergestellt worden, wobei eine Mikrowelleneinstrahlung die Dissoziation der Kohlenwasserstoffe im Plasma und die Biasspannung die Nukleation von sp^3 -gebundenem Kohlenstoff unterstützt. Zur Charakterisierung und zur Optimierung der Diamantschichten wurden am Anfang der Arbeit Vorversuche durchgeführt. Diese betreffen die Prüfung eines möglichen Einsatzes von $Si_{1-x}C_x$ -Pufferschichten in der Heteroepitaxie von Diamant auf Silizium-Substraten und die Optimierung eines Präparationsverfahrens zur Herstellung dünner Aufsichts- und Querschnittsproben für die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie.

Die einzelnen neuen Ansätze der mikroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit zur Schichtoptimierung und zum Verständnis der mikroskopischen Strukturen betreffen: (i) Optimierung der Schichtherstellung, (ii) Untersuchungen zur Nukleation und zum Schichtwachstum, (iii) Einsatz von $Si_{1-x}C_x$ -Pufferschichten für die Heteroepitaxie von Diamant auf Silizium-Substraten, (iv) Struktur von Grenzflächen, (v) Struktur von Korngrenzen in undotierten und Bor-dotierten Diamantfilmen und (vi) einer Korrelation von mikroskopischen mit makroskopischen physikalischen Parametern. Im folgenden wird jeweils zuerst der wissenschaftliche „Stand vor Beginn“ der Arbeit dargestellt. Anschließend wird der „Neue Stand“ vorgestellt, wie er unter Einbeziehung der Resultate dieser Arbeit zur Zeit zu definieren ist.

2.1 Optimierung der Schichtherstellung

Stand vor Beginn der Arbeit: Mittels der chemischen Gasphasendeposition konnten hochorientierte Diamantschichten auf (001)-orientierten Silizium-Substraten deponiert werden [Jia92]. Die Schichten zeigten bereits (001)-Oberflächenfacetten, die mittleren Halbwertsbreiten für die Verkipfung (Rotation der Diamantkörner um die [110]-Zonenachse) und für die Verdrehung (Rotation der Diamantkörner um die [001]-Zonenachse) betrugen jeweils etwa $7^\circ - 8^\circ$. Die Korngrenzen der Diamantkörner waren auch bei größeren Schichtdicken von beispielsweise $10\ \mu\text{m}$ von amorphen oder graphitischen Fremdphasen umgeben [Fal93].

Neuer Stand: Die Dichte hochorientierter Diamantkörner konnte bei Schichtdicken von etwa $500\ \text{nm}$ durch systematisches Optimieren der Nukleationstemperatur auf Werte von über $5 \cdot 10^8\ \text{cm}^{-2}$ erhöht werden. Eine hohe Qualität der Diamantschichten wird bei einer Nukleationstemperatur von etwa 865°C und einer Wachstumstemperatur von etwa 790°C erreicht. Die Diamantdeposition bei tiefen Temperaturen von 550°C führt zu einer verstärkten Bildung von amorphem Kohlenstoff an der Grenzfläche und damit zu einer Erhöhung des thermischen Widerstandes bei Messungen senkrecht zur Grenzfläche [Ver97]. Der Verkipfungswinkel von $10\ \mu\text{m}$ undotierten Diamantfilmen auf Silizium-Substraten beträgt beim derzeitigen Stand der Depositionstechnologie zwischen $4^\circ - 5^\circ$. Durch Zugabe von Bor kann der Verkipfungswinkel der Oberflächenfacetten auf $2,1^\circ$ reduziert werden. Dieser Effekt ist auf ein Überwachsen von mißorientierten Diamantkörnern durch ihre Nachbarkörner aufgrund eines Stufenwachstumsmechanismus zurückzuführen. Bei diesem Prozeß entstehen Kleinwinkelkorngrenzen zwischen nahezu epitaktisch und mißorientierten Diamantkörnern nahe der Filmoberfläche [Jia98]. Hochauflösende Gitterabbildungen von Kleinwinkelkorngrenzen in etwa $10\ \mu\text{m}$ dicken Filmen zeigen keinen Hinweis auf amorphe Fremdphasen. Auch Untersuchungen mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie liefern kein signifikantes Signal von amorphen Fremdphasen in den Korngrenzen von CVD-Diamantfilmen dieser Schichtdicken.

2.2 Untersuchungen zur Nukleation und zum Schichtwachstum

Stand vor Beginn: Die Frühstadien der Diamantdeposition wurden bereits experimentell mit der Transmissionselektronenmikroskopie [Sto92a] untersucht und von einigen Modellen teilweise qualitativ erklärt [Lif90, Sto92a, Yug92, Rob95a]. Die Bildung von β -Siliziumkarbid wird beobachtet, ihr Ursprung wird kontrovers diskutiert. Zum einen könnten die benötigten Siliziumatome aus dem Silizium-Substrat stammen und durch die Siliziumkarbidschicht an die Oberfläche diffundieren, zum anderen könnte Silizium in das Plasma durch Kontakt des Plasmas mit dem Quarzglas der Anlage oder durch einen Abtrag der Silizium-Substratoberfläche gelangen.

Neuer Stand: Es kann eine Redeposition von Silizium anhand der Mikrostruktur nachgewiesen werden. In der frühen Nukleationsphase bilden sich Silizium-Inseln mit {111}-Facetten und Zwillingskorngrenzen, wie sie typisch für die Entstehung bei einem Einbau von Fremd- atomen während des Wachstums sind. Durch den Vergleich der Pufferschichtdicken vor und

nach der Diamantdeposition kann eine mittlere Schichtdicke abgeschätzt werden, die während des Depositionsprozesses abgetragen wird. Diese Schichtdicke beträgt etwa 23 nm, so daß ausreichend Silizium für eine Redeposition im Plasma ist. Die Redeposition von Silizium zu facettierten Silizium-Inseln liefert somit auch Evidenzen für die Bildung einer nanokristallinen Siliziumkarbid-Schicht durch Redeposition von Silizium und anschließender Reaktion mit Kohlenstoff zu Siliziumkarbid. Unter reproduzierbaren Prozeßbedingungen, die zu hochorientierten Diamantfilmen führen, wird überwiegend eine nanokristalline Zwischenschicht aus β -Siliziumkarbid gebildet.

2.3 Einsatz von Si_{1-x}C_x-Pufferschichten für die Diamant-Heteroepitaxie

Stand vor Beginn: Als Substrat für die Deposition von synthetischem Diamant für die Mikroelektronik eignet sich insbesondere Silizium. Bei Verwendung von Silizium-Substraten läßt sich die Diamant-Prozeßtechnologie leichter in bestehende technologische Prozeßabläufe integrieren. Bisherige Arbeiten zeigen, daß sich polykristalline Diamantkörner mit einem großen Anteil an [001]-texturierten Körnern auf Silizium-Substrate abscheiden lassen [Jia93, Sto93, Mil95]. Jia *et al.* konnten in ihren Untersuchungen der Diamant-Silizium-Grenzfläche mittels der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie einen direkten Kontakt zwischen beiden Kristallgittern beobachten [Jia95]. Bei einer epitaktischen Orientierungsbeziehung treffen an der Grenzfläche lokal drei Diamant-Netzebenen mit zwei Silizium-Netzebenen der gleichen {111}-Netzebenenschar aufeinander und es wird von einem „drei-zu-zwei“-Verhältnis gesprochen. Innerhalb des Abstandes zweier Silizium {111}-Netzebenen terminiert bei diesem Verhältnis eine {111}-Diamant-Netzebene an der Grenzfläche. Die Verspannung eines heteroepitaktisch gewachsenen Schichtsystems ist durch die Gitterfehlانpassung f in Gleichung 2.1 beschrieben. Kommt es zu keiner Bildung von Kristalldefekten an der Grenzfläche, so ist die epitaktische Schicht kohärent aufgewachsen.

$$f = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{\text{Sch}} - a_{\text{Sub}}}{a_{\text{Sch}}} \quad (2.1)$$

In dieser Gleichung kennzeichnet a_{Sch} den Gitterparameter der deponierten Schicht und a_{Sub} den Gitterparameter des Substrates. Der Gitterparameter der deponierten Diamantschicht beträgt $a_{\text{D}} = 0,3567 \text{ nm}$ und ist deutlich kleiner als der Gitterparameter des Silizium-Substrates, $a_{\text{Si}} = 0,3571 \text{ nm}$. Die aus diesen Gitterparametern berechnete Gitterfehlانpassung f beträgt 52 % und würde ein hohes Maß an Verspannung innerhalb der Wachstumsebene bedeuten. Das beobachtete „drei-zu-zwei“-Verhältnis an der Diamant-Silizium-Grenzfläche deutet darauf hin, daß eine reduzierte Gitterfehlانpassung $f_{3:2}$ die Verspannung in diesem heteroepitaktischem Schichtsystem adäquater beschreibt:

$$f_{3:2} = \frac{3 \cdot a_{\text{D}} - 2 \cdot a_{\text{Si}}}{3 \cdot a_{\text{D}}} \quad (2.2)$$

Da diese reduzierte Gitterfehlانpassung bei der Betrachtung der Diamant-Silizium-Grenzfläche noch 1,5 % beträgt, sind Schicht und Substrat an der Grenzfläche verspannt.

Neuer Stand: Der etwas kleinere Gitterparameter von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten als der vom Silizium führt nach den vorangegangenen Überlegungen zu einer reduzierten Verspannung an der Diamant- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Grenzfläche. Daher wurden für die mikroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten mit verschiedenen Kohlenstoffkonzentrationen x auf das Silizium-Substrat durch Molekularstrahlepitaxie deponiert. Bei geringen Kohlenstoffkonzentrationen kann die Auswirkung des substitutionell eingebauten Kohlenstoffs auf den Gitterparameter der Pufferschicht durch das Vegardsche Gesetz beschrieben werden. Für das Kohlenstoff-Silizium-System ist dies detaillierter im Anhang A.2 beschrieben.

Um diese Verspannung an der Diamant-Silizium-Grenzfläche zu verringern, wurden zunächst $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten mit verschiedenen Kohlenstoffkonzentrationen x durch Molekularstrahlepitaxie auf das Silizium-Substrat deponiert. Ein Gitterparameter von 0,5351 nm würde ein exaktes „drei-zu-zwei“-Verhältnis zwischen Diamant und Pufferschicht ergeben. Nach der im Anhang A beschriebenen Gleichung A.8 müsste hierzu Kohlenstoff in der Konzentration von $x = 4,3\%$ in das Siliziumgitter substitutionell eingebaut werden. Bei diesem Kohlenstoffgehalt könnte ein regelmäßiger Einbau von Fehlpassungs-Versetzungen in der Grenzfläche in dem „drei-zu-zwei“-Verhältnis die verbleibende Gitterfehlانpassung ausgleichen.

2.4 Struktur von Grenzflächen

Stand vor Beginn: Grenzflächen mit direktem Kontakt der Netzebenen zwischen Diamant und Silizium werden von Jia *et al.* und von Chen *et al.* in ihren elektronenmikroskopischen Untersuchungen gezeigt [Jia95, Che95]. Amorphe Fremdphasen an dieser Grenzfläche wurden mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie charakterisiert. Diese Phasen bestehen überwiegend aus amorphem Kohlenstoff [Tzo94]. Auch für die Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche gab es erste Untersuchungen, ein direkter Kontakt mit atomarer Auflösung konnte in diesen Arbeiten noch nicht beobachtet werden [Sto92b, Zhu93, Sue95].

Neuer Stand: Die Bildung einer direkten Ankopplung zwischen Diamant und Silizium kann bestätigt werden. Bei den hier vorliegenden Untersuchungen wurde allerdings überwiegend ein direkter Kontakt zwischen Diamant und einer nanokristallinen Zwischenschicht aus β -Siliziumkarbid beobachtet [Wit97a]. Dies ist in Übereinstimmung mit neueren mikrostrukturellen Untersuchungen anderer Gruppen [Sta97, Wur97a]. Unsere Untersuchungen zeigen allerdings eine starke Facettierung der Grenzflächen parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen des Diamantgitters. Hier ist eine regelmäßige Ankopplung zwischen Diamant- und Siliziumkarbid-Netzebenen an $\{111\}$ -facettierten Grenzflächen in einem „fünf-zu-vier“-Verhältnis zu beobachten. Diese direkte Ankopplung wurde erstmals bei der Heteroepitaxie von Diamant auf Siliziumkarbid-Substrate beobachtet. Das „fünf-zu-vier“-Verhältnis ermöglicht eine ähnlich periodische Ankopplung der Netzebenen an der Grenzfläche wie das „drei-zu-zwei“-Verhältnis an der Diamant-Silizium-Grenzfläche [Jia95]. In Übereinstimmung mit Tzou *et al.* [Tzo94] beobachten wir lokal amorphe Fremdphasen mit typischen Ausdehnungen bis zu einhundert Nanometern an der Grenzfläche zum Substrat. Messungen mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie ergeben einen dominanten Anteil von sp^2 -gebundenen Kohlenstoff in diesen amorphen Zwischenschichten.

Die Analyse der an der Grenzfläche terminierenden $\{111\}$ -Diamant-Netzebenen und ihre formale Beschreibung mit einem Burgers-Vektor zeigt erstmals einen periodischen Einbau dieser terminierenden Netzebenen auch bei Diamantkörnern mit einem kleinen Verkipfungswinkel. In diesem Fall ist die Periode der terminierenden (111) -Netzebene verschieden von derjenigen der terminierenden $(11\bar{1})$ -Netzebenen. Unter Anwendung des Versetzungsmodells für Kleinwinkelkorngrenzen auf die mikroskopische Konfiguration der Grenzfläche kann eine quantitativ gute Übereinstimmung mit dem Verkipfungswinkel erreicht werden.

2.5 Struktur von Korngrenzen

Stand vor Beginn: Die einzelne Struktur von Zwillingskorngrenzen erster und höherer Ordnung ist bereits ausführlich an $\langle 110 \rangle$ -texturierten Diamantfilmen untersucht worden [Nar89, She93a, She93b]. Auch Stapelfehler sind in Diamantfilmen bekannt, da sie zusammen mit den Zwillingskorngrenzen auch in Naturdiamanten und in Diamanten der Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese auftreten [Luy92]. Die Struktur von Kleinwinkelkorngrenzen in (001) -orientierten Aufsichtsproben konnte bisher nur mittels der konventionellen Transmissionselektronenmikroskopie und daher nicht auf atomarer Skala charakterisiert werden [Siv94].

Neuer Stand: Die Entstehung von Zwillingskorngrenzen kann in zwei Mechanismen unterteilt werden. In der frühen Nukleationsphase sind die Diamantkörner noch nicht im Kontakt und die Eigenspannung im Film ist sehr gering. Trotzdem werden an diesen isolierten Diamantkörnern Zwillingskorngrenzen auf den $\{111\}$ -Wachstumsfacetten beobachtet. Dies wird auf den Einbau von Fremdatomen beim Wachstum der $\{111\}$ -Oberflächenfacetten einzelner Körner zurückgeführt. Die Bildung von Zwillingskorngrenzen in kolumnar gewachsenen Diamantfilmen an den Korngrenzen kann mit den mittels röntgenographischer Spannungsanalysen bestimmten Eigenspannungen korreliert werden. Die Diamantschichten sind während des Wachstums unter Zugspannung, ein Teil der Spannung wird durch die Bildung von Zwillingskorngrenzen abgebaut.

An Großwinkelkorngrenzen in der Nähe der Grenzfläche wurde eine Facettierung parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen beobachtet. Sie wird auf ein bevorzugtes Wachstum der $\{100\}$ -Oberflächenfacetten im Vergleich zur Rate der $\{111\}$ -Facetten unter den entsprechenden Wachstumsbedingungen in der Frühphase der Diamantdeposition zurückgeführt.

Erstmals wurden Kleinwinkelkorngrenzen in undotierten Diamantfilmen mittels hochauflösender Gitterabbildung in der $[001]$ -Zonenachse untersucht. Die dazu notwendige Auflösung der $\{220\}$ -Netzebenen des Diamantgitters mit einem Netzebenenabstand von $1,26 \text{ \AA}$ wurde mit dem Hochspannungs-Transmissionselektronenmikroskop JEOL-ARM 1250 bei Experimenten am MPI in Stuttgart erreicht. Der projizierte Burgers-Vektor terminierender $\{220\}$ -Netzebenen beträgt $a/4[110]$. Die Bildung solcher Kleinwinkelkorngrenze kann im klassischen Versetzungsmodell beschrieben werden.

Untersuchungen des Einflusses einer Dotierung mit Bor, bei Konzentrationen von $C_B \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, während der Wachstumsphase bei homoepitaktischer Diamantdeposition ergeben erste Hinweise, daß durch die Dotierung das Kornwachstum und die Korngrenzen-

orientierung beeinflußt werden. Dies führt zu einem Überwachsen von geringfügig fehl-orientierten Diamantkörnern und somit zu einer Verbesserung der Epitaxie. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Abbildungen zeigen direkte Ankopplungen der Gitter auch bei der Bor-Dotierung. Untersuchungen mit der hochauflösenden Elektronenenergie-verlustspektroskopie zeigen, daß bei dieser Dotierstoffkonzentration noch keine nachweisbare Bor-Segregation an den Korngrenzen stattfindet. Die mittlere Halbwertsbreite des Verkip-pungswinkels der Diamantkörner an der Oberfläche relativ zur [001]-Substratnormalen ver-ringert sich dadurch von $4,3^\circ$ auf $2,1^\circ$. Als mögliche Ursache hierfür wird eine veränderte Wachstumsrate der {111}-Kornfacetten relativ zur Rate der (001)-Facetten angesehen, wo-durch das Wachstum gut orientierter Diamantkörner durch einen Stufenwachstumsmodus (*step-flow growth*) auf (001)-Ebenen verstärkt wird.

2.6 Korrelation von mikroskopischen mit makroskopi-schen physikalischen Parametern

Neue Korrelationen zwischen mikroskopischen und makroskopischen physikalischen Eigen-schaften konnten in folgenden Bereichen hergestellt werden:

- Die Konfiguration der Diamant-Silizium-Grenzfläche korreliert mit dem thermischen Widerstand. Grenzflächen mit direkter Gitterankopplung weisen einen niedrigen ther-mischen Widerstand und Grenzflächen mit amorphen Zwischenschichten weisen einen hohen thermischen Widerstand auf [Ver97].
- Das regelmäßige Auftreten von Zwillingskorngrenzen an den Korngrenzen kolumnar wachsender Diamantkörner korreliert mit einem konstanten Verspannungszustand der Diamantschichten für Schichtdicken zwischen $0,5\ \mu\text{m}$ und $12,5\ \mu\text{m}$.
- Hochorientierte Diamantfilme mit Schichtdicken von etwa $10\ \mu\text{m}$ zeigen wohldefinierte Kleinwinkelkorngrenzen ohne Hinweise auf Segregationseffekte [Wit97b]. An solchen re-lativ dünnen CVD-Diamantschichten wird ein sehr hoher Youngscher Elastizitätsmodul von 830 GPa gemessen [Glu98].

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

Zur Charakterisierung der Grenzflächen und Korngrenzen von CVD-Diamantschichten wurden die Möglichkeiten der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie und der Elektronenenergieverlust-Spektroskopie genutzt. Die Grundlagen dieser beiden experimentellen Methoden werden in den beiden ersten Abschnitten dieses Kapitels vorgestellt. Insbesondere werden die Einstellungen und Parameter aufgeführt, wie sie bei den vorliegenden Untersuchungen verwendet wurden. Die hochauflösenden Verfahren der Elektronenmikroskopie bedingen Probendicken von nur wenigen Nanometern. Dies erforderte zu Beginn der Arbeit eine Optimierung bei der Präparation der Diamantschichten für die Untersuchungen mit der Transmissionselektronenmikroskopie. Das Verfahren zur Präparation von Aufsichts- und Querschnittsproben wird im Kapitel 3.3 vorgestellt. Die Herstellung der Diamantschichten durch die chemische Gasphasendeposition sowie die konkreten Abscheidebedingungen der untersuchten Diamantproben bilden den Abschluß des Kapitels 3.

3.1 Hochauflösende Elektronenmikroskopie

Die Charakterisierung der Mikrostruktur der Diamantschichten beruht auf den hochauflösenden Gitterabbildungen der Grenzflächen und Korngrenzen. Mittels der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie konnte die Ankopplung der Netzebenen an der Diamant-Silizium-Grenzfläche oder der Burgers-Vektor terminierender Netzebenen von Kleinwinkelkorngrenzen analysiert werden. In diesem Kapitel wird über die Grundlagen der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (*high-resolution electron microscopy, HRTEM*) berichtet, wie sie im Rahmen dieser Arbeit angewendet werden. Eine ausführliche Darstellung dieser Methode ist in den Referenzen [Bet28, Hir77, Rei84, Spe88] gegeben.

Es wird im folgenden die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der kristallinen Probe, die Übertragung der gebeugten und ungebeugten Strahlen durch die Objektlinse des Mikroskops und das erhöhte Auflösungsvermögen durch den Einsatz der Hochspannungselektronenmikroskopie behandelt.

3.1.1 Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der kristallinen Probe

Die kristalline Probe wird durch eine ebene Elektronenwelle mit dem Wellenvektor \vec{k}_0 beleuchtet. Bei einer Beschleunigungsspannung von 400 kV beträgt die de-Broglie-Wellenlänge der einfallenden Elektronen 1,644 pm und ist damit deutlich kleiner als die Atomabstände der kristallinen Probe. Infolge elastischer Beugung der ebenen Elektronenwelle am Gitter der kristallinen Probe entsteht ein Spektrum sinusförmiger Fourier-Wellen $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ mit Amplituden $A_{\vec{k}}$ und zugehörigem Wellenvektor \vec{k} .

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = A_{\vec{k}} \exp(-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (3.1)$$

Es treten konstruktive Interferenzen bei der Wechselwirkung der einfallenden Elektronenwelle mit dem Kristallgitter mit reziprokem Gittervektor \vec{g} für Wellenvektoren \vec{k} auf, wenn die folgende Laue-Bedingung erfüllt ist.

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g} + \vec{s}_g \quad \text{mit } s_g \ll g \quad (3.2)$$

In dieser Gleichung bezeichnet \vec{s}_g den Anregungsfehler, der aufgrund der geringen Probenstärke von einigen Nanometern in der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie zu berücksichtigen ist [Hir77, Rei84].

An der Unterseite der kristallinen Probe entsteht die Austrittswellenfunktion $\Psi(\vec{r})$, die sich aus der Superposition der Fourier-Wellen des ungebeugten Strahls mit den gebeugten Strahlen ergibt:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} \Psi_{\vec{g}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} A_{\vec{g}} \exp\{-2\pi i (\vec{k}_0 + \vec{g}) \cdot \vec{r}\} \quad (3.3)$$

Die Austrittswellenfunktion wird durch die Objektivlinse abgebildet. Strahlen mit dem selben Gittervektor \vec{g} werden auf einen Punkt in der hinteren Brennebene fokussiert. Von den Beugungspunkten ausgehend, interferieren die einzelnen Kugelwellen und erzeugen ein Interferenzbild in der hinteren Bildebene der Objektivlinse. Die am Bildschirm zu beobachtende Bildintensität entspricht dem Betragsquadrat der Austrittswellenfunktion.

$$I(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2 \quad (3.4)$$

Bei der Abbildung der Strahlen durch die Objektivlinse entstehen frequenzabhängige Phasenverschiebungen, die den Kontrast in den hochauflösenden Gitterabbildungen bestimmen. Diese Phasenverschiebung wird durch die Kontrasttransferfunktion des hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops beschrieben.

3.1.2 Kontrasttransferfunktion des Elektronenmikroskops

Die Objektivlinse des Transmissionselektronenmikroskops ist mit Linsenfehlern behaftet. Analog zur Lichtoptik sind in der Elektronenoptik die elektromagnetischen Linsen mit einer

sphärischen und einer chromatischen Abberation versehen. Der Öffnungsfehler der Objektivlinse bewirkt eine zusätzliche Phasenverschiebung der abgelenkten Strahlen, die von der Raumfrequenz \tilde{g} abhängt. Die bei der Übertragung verschiedener Raumfrequenzen entstehende Phasenverschiebung wird durch die Abberationsfunktion $\chi(g)$ beschrieben.

$$\chi(g) = \frac{\pi}{2} \lambda (C_s \lambda^2 g^4 + 2 \Delta z g^2) \quad (3.5)$$

In Gleichung 3.5 wird die sphärische Abberation der Objektivlinse mit der gerätespezifischen Konstanten C_s charakterisiert, die wiederum von der de-Broglie-Wellenlänge λ der einfallenden Elektronen beeinflusst wird. Die Abberationsfunktion wird insbesondere durch die Wahl des Defokuswertes Δz verändert, der sich aus der Differenz der Änderungen der Gegenstandsweite Δa und des Fokuswertes Δf der Objektivlinse zusammensetzt.

$$\Delta z = \Delta a - \Delta f \quad (3.6)$$

Aus der Abberationsfunktion in Gleichung 3.5 ist eine größere Phasenverschiebung $\chi(g)$ für höhere Raumfrequenzen g zu entnehmen. Daher werden feinere Strukturdetails mit einer größeren Phasenverschiebung versehen als gröbere Strukturen. Die Übertragung der Raumfrequenzen durch die Objektivlinse des Transmissionselektronenmikroskops wird durch die kohärente Kontrasttransferfunktion $B(g)$ in Gleichung 3.7 dargestellt.

$$B(g) = \sin(\chi(g)) \quad (3.7)$$

Die Kontrasttransferfunktion nimmt Werte zwischen ± 1 an und oszilliert bei höheren Raumfrequenzen. Durch die Einstellung eines Scherzer-Fokuswertes wird das Zusammenwirken von Öffnungsfehler und Defokussierung so optimiert, daß eine Kontrastumkehr aufgrund eines Nulldurchganges der Kontrasttransferfunktion erst bei möglichst hohen Raumfrequenzen auftritt. Der Scherzer-Fokus berechnet sich in Gleichung 3.8 aus der de-Broglie-Wellenlänge λ der Elektronen und der sphärischen Abberationskonstanten C_s [Sch48, Bet82].

$$\Delta z = - \left(\frac{4}{3} C_s \lambda \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.8)$$

In dieser Arbeit wurde die von Scherzer eingeführte Methode des Zusammenwirkens von Öffnungsfehler und Defokussierung zur Sichtbarmachung des Phasenkontrastes angewandt. Für die zur hochauflösenden Gitterabbildungen genutzten Transmissionselektronenmikroskope berechnet sich der Scherzer-Fokus nach Gleichung 3.8 zu -46 nm für das JEOL 4000EX und zu -52 nm für das JEOL JEM-ARM1250. Die Kontrasttransferfunktion (*contrast transfer function*, *CTF*) ist für die beiden Transmissionselektronenmikroskope bei Einstellung des jeweiligen Scherzer-Fokuswertes in Abb. 3.1 aufgetragen. Die Nullstelle der Kontrasttransferfunktionen berechnet sich durch Einsetzen des Scherzer-Fokuswertes der Gleichung 3.8 in die Abberationsfunktion der Gleichung 3.5. Die dadurch erhaltene zugehörige Raumfrequenz g_0 ist in Gleichung 3.9 gegeben.

$$g_0 = \left(\frac{16}{3} \frac{1}{C_s \cdot \lambda^3} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.9)$$

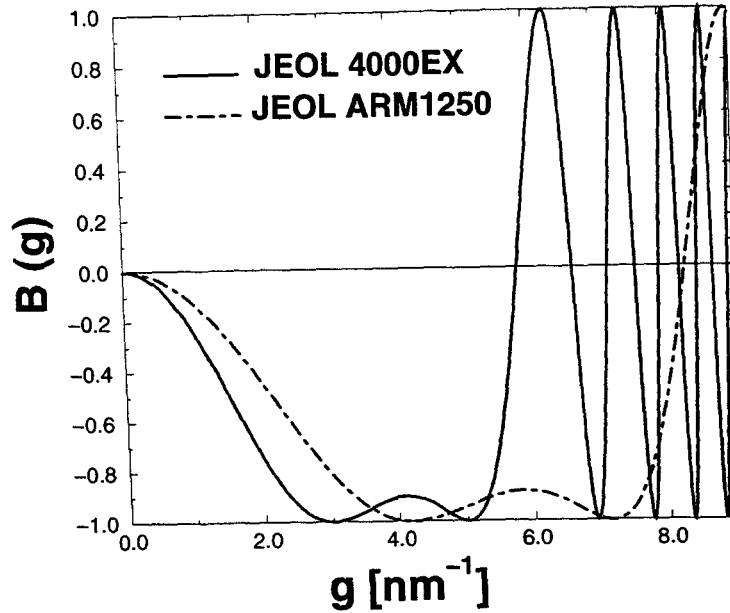


Abbildung 3.1: Kohärente Kontrasttransferfunktionen $B(g)$ für die Elektronenmikroskope JEOL 4000EX (400 kV, $C_s=1,0$ mm) und JEOL ARM1250 (1250 kV, $C_s=2,8$ mm) bei Verwendung des jeweiligen Scherzer-Fokuswertes.

Das Punktauflösungsvermögen der Transmissionselektronenmikroskope erhält man durch den reziproken Wert der Raumfrequenz g_0 , bei der die Kontrasttransferfunktion eine Nullstelle aufweist.

$$d_s = \frac{1}{g_0} = \left(\frac{3}{16} C_s \cdot \lambda^3 \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.10)$$

Aus der Gleichung 3.10 bzw. aus den Kontrasttransferfunktionen in Abb. 3.1 geht ein Punktauflösungsvermögen von 0,17 nm für das Mikroskop JEOL 4000EX und von 0,12 nm für das JEOL JEM-ARM1250 [Phi94] hervor. Aus der Kontrasttransferfunktion geht hervor, daß Raumfrequenzen bis zur Nullstelle g_0 ohne Kontrastumkehr übertragen werden. Die wichtigsten Netzebenenabstände von Diamant, Siliziumkarbid und Silizium sowie die entsprechenden Raumfrequenzen sind in der Tabelle 3.1 aufgelistet. Zur Beurteilung der Grenzflächenstruktur werden in dieser Arbeit oft die Ankopplungen der $\{111\}$ -Netzebenen von Diamant, Siliziumkarbid und Silizium beurteilt. Die Raumfrequenzen dieser Netzebenen betragen nach Tabelle 3.1 zwischen $3,1 \text{ nm}^{-1}$ und $4,9 \text{ nm}^{-1}$ und werden im Transmissionselektronenmikroskop JEOL 4000EX nach Abb. 3.1 ohne Kontrastumkehr übertragen, so daß für dünne, geeignete Mikroskopieproben im Scherzer-Fokus eine direkte Interpretation der Ankopplungen der Netzebenen an der Grenzfläche möglich ist.

Die $\{220\}$ -Netzebenen des Siliziumgitters werden noch mit dem Transmissionselektronenmikroskop vom Typ JEOL 4000EX aufgelöst. Direkt interpretierbare, hochauflösende Gitterabbildungen der Korngrenzen in CVD-Diamantfilmen in der $[001]$ -Zonenachse erfordern eine

Kristall	$d^{\{111\}}$ [nm]	$d^{\{220\}}$ [nm]	$g^{\{111\}}$ [nm ⁻¹]	$g^{\{220\}}$ [nm ⁻¹]
Diamant	0,2059	0,1261	4,857	7,9302
β -Siliziumkarbid	0,2516	0,1541	3,974	6,494
Silizium	0,3136	0,1920	3,189	5,208

Tabelle 3.1: Ausgewählte Netzebenenabstände und zugehörige Raumfrequenzen von Diamant, Siliziumkarbid und Silizium.

Auflösung der $\{220\}$ -Netzebenen des Diamantgitters mit einem Netzebenenabstand von nur 0,126 nm. Dieser Abstand wird gerade noch mit dem Transmissionselektronenmikroskop vom Typ JEOL ARM1250 aufgelöst. Hochauflösende Gitterabbildungen in der $[001]$ -Zonenachse von Korngrenzen in CVD-Diamantfilmen sind daher mit diesem Typ aufgenommen wurden.

Die sphärische Abberation bewirkt in Zusammenhang mit der eingestellten Defokussierung einen von den jeweiligen Raumfrequenzen des Objektes abhängigen Phasenkontrast. Die in der Bildebene resultierende Intensität $I(\vec{r})$ ergibt sich aus dem Phasenkontrast der Raumfrequenzen des zu untersuchenden Objektes.

$$I(\vec{r}) = \Psi_0^2 + \sum_{\vec{g}} \Psi_0 \Psi_{\vec{g}} \cos(2\pi \vec{g} \cdot \vec{r}) \cdot \sin(\chi(g)) \quad (3.11)$$

Der aberrationsfreie Beitrag des ungebeugten Strahls Ψ_0^2 in Gleichung 3.11 bewirkt nur eine gleichmäßige Ausleuchtung der Bildebene. Der eigentliche Kontrast mit der Strukturinformation des Objektes entsteht durch den zweiten Term auf der rechten Seite. Voraussetzungen für solche Betrachtungen ist die Näherung des schwachen Phasenobjektes, die für dünne Transmissionselektronenmikroskopie-Proben einiger Nanometer Dicke anzuwenden ist [Hir77, Rei84].

Die Elektronenwellen in den Transmissionselektronenmikroskopen haben eine endliche *partielle zeitliche und räumliche Kohärenz*. Dies führt zu einer Dämpfungenveloppen der Abberationsfunktion, so daß hohe Raumfrequenzen immer stärker gedämpft werden. Unter Berücksichtigung der Dämpfung nähert sich die Amplitude der Kontrasttransferfunktion in Abb. 3.1 insbesondere für Raumfrequenzen größer als g_0 (Gleichung 3.9) dem Nullwert an. Bei den beiden hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopen JEOL 4000EX und JEOL JEM-ARM1250 dient als Elektronenquelle ein LaB₆ Kristall, aus dem die Elektronen durch Glühemission austreten. Die Verteilung der austretenden Elektronenwellen ist durch die thermische Energieverteilung als auch durch Strom- und Spannungsinstabilitäten bestimmt.

Die *zeitliche Kohärenz* wird durch die thermische Energieverteilung der Elektronen, die Instabilitäten der Hochspannung und des Objektivlinsenstromes begrenzt. Eine Schwankung der Hochspannung bewirkt eine Verschiebung der Brennebene und kann mit der chromatischen Abberation optischer Linsen verglichen werden. Die drei Beiträge zur zeitlichen Kohärenz werden in der spezifischen Mikroskop-Konstanten der Defokusstreuung Δ zusammengefaßt.

$$\Delta = C_c \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta I}{I}\right)^2} \quad (3.12)$$

In Gleichung 3.12 bezeichnen ΔE , ΔV und ΔI die Schwankungsbreiten der Energie, der Span-

nung und des Stromes, und C_c ist die Konstante der chromatischen Aberration der Objektivlinse.

Die *räumliche Kohärenz* wird durch die Krümmung der auf die Probe treffenden Wellenfronten bestimmt. Um die Probe auszuleuchten, wird der Elektronenstrahl in der Nähe der Objektebene durch die Kondensorlinsen fokussiert. Die einfallenden Wellenfronten treffen daher kegelförmig auf das Objekt und nicht, wie im bisherigen Modell angenommen, als ebene Wellen. Aufgrund der unterschiedlichen optischen Weglängen weisen die Wellenfronten eine Phasenverschiebung untereinander bereits in der Objektebene auf. Dies führt zu einem Aufweiten der Beugungspunkte mit Beugungsvektor \vec{q} in der hinteren Brennebene der Objektivlinse, die mit einem gaußförmigen Strahlprofil $s(\vec{q})$ in Gleichung 3.13 beschrieben ist.

$$s(\vec{q}) = \frac{1}{\pi q_0^2} \exp\left(-\frac{q^2}{q_0^2}\right) \quad (3.13)$$

Als spezifischer Mikroskopparameter tritt in Gleichung 3.13 der Semikonvergenzwinkel q_0 auf. Er kennzeichnet die halbe Breite der Verteilung, bei der die Intensität auf einen Bruchteil der Eulerschen Zahl abgefallen ist.

3.1.3 Hochspannungs-Elektronenmikroskopie

Durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung kann das Punktaufklärungsvermögen der Mikroskope erhöht werden, und damit können auch kleinere Strukturdetails abgebildet werden. Nach Gleichung 3.10 gilt für das Punktaufklärungsvermögen:

$$d_s \propto \lambda^{\frac{3}{4}} \quad (3.14)$$

Die relativistisch korrigierte Wellenlänge der Elektronen berechnet sich nach Gleichung 3.15 aus der Beschleunigungsspannung U_B , der Elektronenmasse m_e , der Elementarladung e sowie aus den Konstanten der Lichtgeschwindigkeit c und dem Planckschen Wirkungsquantum h .

$$\lambda = \left[\frac{2 m_e e U_B}{h^2} \left(1 + \frac{e U_B}{2 m_e c^2} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (3.15)$$

Auf dieser Basis begründet sich der erfolgreiche Einsatz des Hochspannungs-Elektronenmikroskops JEOL JEM-ARM1250 zur Analyse der Kleinwinkelkorngrenzen in CVD-Diamantfilmen in der [001]-Zonenachse. Bei der Beschleunigung von 1250 kV konnten die {220}-Netzebenen des Diamantgitters mit Netzebenenabständen von 0,126 nm aufgelöst werden, da das Punktaufklärungsvermögen im Scherzer-Fokus bei 0,120 nm bzw. bei einer Raumfrequenz von $g_0 = 8,33 \text{ nm}^{-1}$ liegt.

In der Tabelle 3.2 sind die wichtigsten Parameter der Transmissionselektronenmikroskope 4000 EX und JEOL JEM-ARM1250 [Phi94] angegeben. Eine dreifach höhere Beschleunigungsspannung bewirkt eine Verbesserung des Punktaufklärungsvermögens von 0,17 nm auf 0,12 nm. Eine Problematik der hohen Beschleunigungsspannung ist die damit korrelierte Erhöhung der Strahlenschädigungen der Probe. Durch die Bestrahlung von Fullerenen konnte sogar in deren Zentrum Diamant infolge der Bestrahlung erzeugt werden [Ban97]. Diamant selbst bildet ein Modellsystem, da es auch bei solch hohen Beschleunigungsspannungen im

Parameter	JEOL 4000EX	JEOL JEM-ARM1250
E_{kin}	400 keV	1250 keV
de-Broglie-Wellenlänge λ	1,644 pm	0,735 pm
Punktauflösungsvermögen d_s	0,17 nm	0,12 nm
C_c	2,2 mm	3,5 mm
C_s	1,0 mm	2,8 mm

Tabelle 3.2: Parameter der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskope.

Elektronenstrahl stabil ist. Mit dem Hochspannungs-Elektronenmikroskop konnten bisher in Diamant Koinzidenzkorngrenzen von Dornignac *et al.* [Dor97] und im Rahmen dieser Arbeit die Struktur der Kleinwinkelkorngrenzen in CVD-Diamantfilmen [Wit97c] analysiert werden.

3.2 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie (*electron energy-loss spectroscopy, EELS*) wird der Energieverlust der einfallenden Elektronen beim Durchgang durch die dünne Probe im Transmissions-Elektronenmikroskop detektiert. Die Elektronenenergieverlustspektroskopie eignet sich besonders für den Nachweis leichter Elemente, wie z.B. der Nachweis von amorphem Kohlenstoff in den untersuchten Diamantfilmen, da das Verhältnis zwischen dem inelastischen Streuquerschnitt σ_i und dem elastischen Streuquerschnitt σ_e annähernd umgekehrt proportional zur Ordnungszahl Z ist [Ege96].

Die fundamentalen Prozesse zwischen dem einfallenden hochenergetischen Elektronenstrahl von 200 keV und der dünnen Probe im Transmissionselektronenmikroskop sind aus der schematischen Zeichnung in Abb. 3.2 zu entnehmen. Aufgrund der Wechselwirkung mit den Rumpfelektronen der Atomhülle entstehen Röntgenstrahlung und Auger-Elektronen. Die einfallenden Elektronen können zurückgestreut werden oder Sekundärelektronen erzeugen, indem der Primärstrahl Elektronen aus den Atomverbund herauslöst. Durch die elastische Streuung an den Netzebenen wird die einfallende Elektronenwelle gebeugt und erzeugt in der hinteren Brennebene der Objektivlinse das charakteristische Beugungsbild je nach Kristall und Orientierung. Der Zusammenhang zwischen dem Bragg-Winkel ϑ , der Wellenlänge λ der einfallenden Elektronenwelle und dem Netzebenenabstand d ist durch die Bragg-Gleichung 3.16 gegeben.

$$2d \sin \vartheta = \lambda \quad (3.16)$$

Bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV beträgt die Wellenlänge der einfallenden Elektronenwelle 2,507 pm. Typische Beugungswinkel betragen daher nur einige wenige Millirad. Die Elektronenenergieverlustspektroskopie nutzt die inelastische Streuung der Elektronenwelle an der Probe. Es wird der Energieverlust detektiert, den die einfallenden Elektronen durch Wechselwirkung mit der Probe erfahren haben. Um eine hohe Energieauflösung von ca. 1 eV mit einer hohen Ortsauflösung zu verknüpfen wird der Strahl konvergiert. Im Feinstrahlmodus (*nano-probe*) des verwendeten Transmissions-Elektronenmikroskops vom Typ Philips CM 20

kann der Strahldurchmesser bis auf einen Nanometer reduziert werden. Als Spektrometer wurde das Modell 666 der Firma Gatan verwendet.

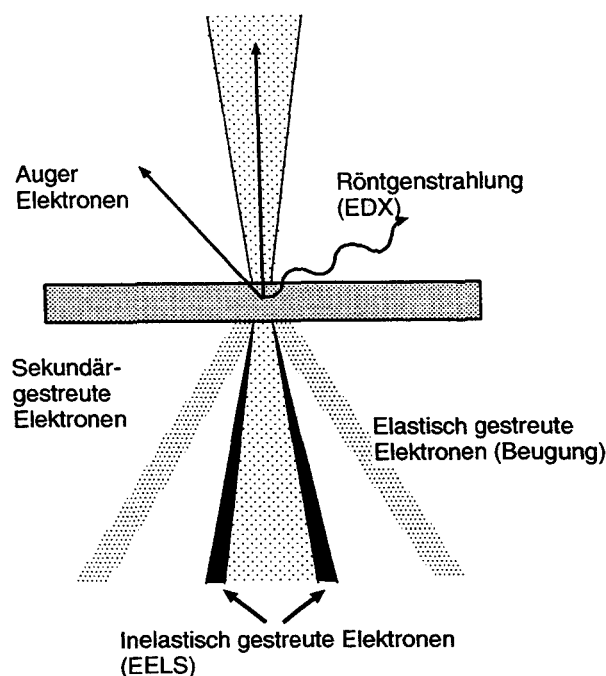


Abbildung 3.2: Schematische Zeichnung der elastischen und inelastischen Streuprozesse in der TEM Probe.

Ein Spektrum, bei dem der Intensitätsverlauf in Abhängigkeit vom Energieverlust aufgenommen wird, läßt sich in drei Bereiche unterteilen: Den niederenergetischen Verlust (*low-loss*), den Energieverlust nahe einer charakteristischen Absorptionskante (*near-edge fine structure, ELNES*) und den Energieverlust ab dieser Absorptionskante (*extended energy-loss fine structure, EXELFS*).

3.2.1 Struktur eines Elektronenenergieverlustspektrums

Im folgenden Abschnitt werden die drei Bereiche eines Elektronenenergieverlustspektrums beschrieben. Dies sind der Energieverlust infolge Plasmonenanregung, die K-Absorptionskantenstruktur (ELNES) und die Feinbereichsstruktur (EXELFS) an dieser Kante.

Plasmonenverluste

Der niederenergetische Bereich des Energieverlustspektrums reicht bis 100 eV und wird durch die Anregung von Plasmonen im Festkörper und auf den Oberflächen der dünnen Transmissionselektronenmikroskopie-Probe bestimmt. Ein Beispiel eines Plasmonenenergieverlustes in amorphem Kohlenstoff und in Diamant ist in Abb. 3.3 dargestellt. Im niederenergetischen Bereich des Elektronenenergieverlustspektrums treten die Intensitätsmaxima bei 24 eV

für amorphen Kohlenstoff und bei 33 eV für Diamant auf. Die untersuchten Probenstellen im amorphen Kohlenstoff und im Diamant unterscheiden sich durch ihre unterschiedlichen Probendicken (*thickness*, t), die das Zweifache bzw. das 0,26 fache einer mittleren freien Weglänge λ_p betragen. Der Anteil der inelastisch gestreuten Elektronen ist für dickere Probenstellen deutlich höher als bei dünnen Stellen von nur wenigen Nanometern Probendicke. Wie in Kapitel 3.25 gezeigt wird, läßt sich die Probendicke aus dem Verhältnis der Intensitäten der Energieverluste der elastisch und der infolge Plasmonenanregung inelastisch gebeugten Elektronen ermitteln.

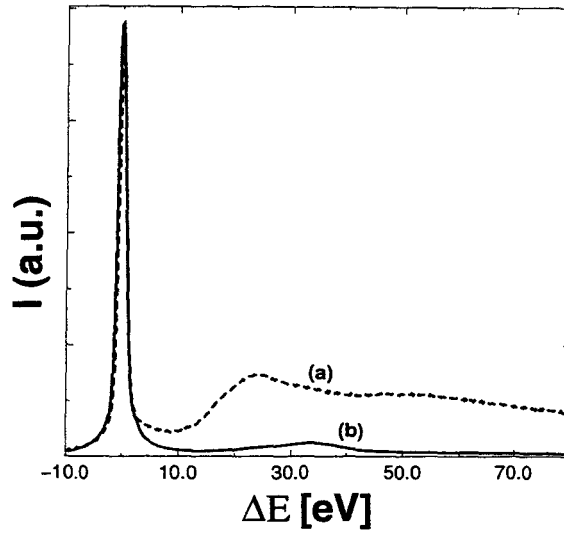


Abbildung 3.3: Energieverluste von Plasmonen (a) im amorphen Kohlenstoff mit großer Schichtdicke von $t = 2,00 \cdot \lambda_p$ und (b) im Diamant mit geringer Schichtdicke von $t = 0,26 \cdot \lambda_p$.

Die Plasmonenverluste entstehen durch kollektive Anregungen der Valenzbandelektronen. Bei Metallen bedeutet dies eine kollektive Anregung der Leitungsbandelektronen, während bei Halbleitern die Valenzbandelektronen angeregt sind. Die Valenzbandelektronen im Festkörper können als gekoppelte Oszillatoren aufgefaßt werden, welche über die elektrostatische Kraft mit dem transmittierten, geladenen Elektron wechselwirken. In dem einfachen Modell des freien Elektronengases können die Valenzbandelektronen als freie Teilchen betrachtet werden, wobei die Wechselwirkung mit dem Ion als Störung aufgefaßt wird. Phänomenologisch wird diese Störung durch die Einführung einer effektiven Elektronenmasse m und einer Dämpfungskonstante Γ im Oszillatormodell berücksichtigt. Als Reaktion auf ein elektrisches Feld, wie es bei der Transmission eines Elektrons durch die Probe vorliegt, entstehen im Volumen des Festkörpers kollektive Oszillationen der Elektronendichte n . Die charakteristische Frequenz dieser Schwingung ist die Plasmonenfrequenz ω_P .

$$\omega_P = [ne^2/(\epsilon_0 m)]^{\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

Analog zu den sich im Festkörper ausbreitenden Volumenplasmonen entstehen auf den beiden Probenoberflächen longitudinale Wellen der Ladungsdichte, welche als Oberflächenplasmonen

bezeichnet werden. An der Grenzfläche zwischen Oberfläche der Probe mit der relativen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(\omega)$ und Vakuum in der Mikroskopiesäule mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_{vac} gilt die elektrostatische Randbedingung:

$$\epsilon_{\text{vac}} + \epsilon(\omega) = 0 \quad (3.18)$$

Für die Metall-Vakuum-Grenzfläche kann die Dämpfung Γ im Metall vernachlässigt werden, und es gilt in der Approximation des freien Elektronengases:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \omega_P^2/\omega^2 \quad (3.19)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.19 in Gleichung 3.18 erhält man, mit $\epsilon_{\text{vac}} = 1$, die Energie der Oberflächenplasmonen E_S auf Metalloberflächen:

$$E_S = \hbar\omega_S = \hbar\omega_P/\sqrt{2} \quad (3.20)$$

Eine Abschätzung der Oberflächenplasmonen liefert die Anwendung des Modells des freien Elektronengases auf die Valenzelektronen der untersuchten Phasen Diamant, amorpher Kohlenstoff, Siliziumkarbid und Silizium. Die Energien der Plasmonenschwingungen im Volumen und an den Oberflächen sind in der Tab. 3.3 zusammengefaßt.

Element	Diamant	a-C	Graphit	SiC	c-Si	a-Si
Plasmonenverlust [eV]	33,2	24,0	27,0	21,5	16,7	16,3
Oberflächenplasmonenverlust [eV]	23,5	17,0	19,1	15,2	11,8	11,5

Tabelle 3.3: Plasmonen-Energieverlust in Diamant, amorphem Kohlenstoff (a-C), Siliziumkarbid (SiC), kristallinem Silizium (c-Si) und amorphem Silizium (a-Si) nach [Ege96].

Kantennahe Feinstruktur - ELNES

Die einfallenden Elektronen können Rumpfelektronen auf inneren Schalen in das energetisch höher liegende Leitungsband anregen. Die minimale Energie des Energieverlustes an einer Absorptionskante entspricht dem Energieunterschied zwischen dem Leitungsband und dem Niveau des Rumpfelektrons der Schale, aus der es angeregt wird. Am einfachsten lassen sich mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie Verluste an den K- und L-Kanten der Atome nachweisen. Im folgenden wird zunächst exemplarisch der Energieverlust durch die Anregung eines Elektrons der K-Schale in das Leitungsband erläutert. Anschließend werden die Unterschiede der K-Absorptionskanten in Diamant, in Graphit und in amorphen Kohlenstoff herausgestellt.

Wird ein Elektron der K-Schale vom Atomverbund gelöst, so kann die Energie der dabei entstehenden Röntgenstrahlung mit dem Gesetz von Moseley beschrieben werden. Übergänge zwischen den Zuständen mit den Hauptquantenzahlen n_1 und n_2 resultieren in eine K_α -Röntgenlinie mit der Energie $E_{K\alpha}$.

$$E_{K\alpha} = (Z - s)^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \cdot 13,6 \text{ eV} = (Z - s)^2 \cdot \frac{3}{4} \cdot 13,6 \text{ eV} \quad (3.21)$$

Der Faktor ($Z-s$) entspricht einer effektiven Ordnungszahl. Die Abschirmung der Kernladung durch die Nachbarlektronen geht in den Korrekturfaktor s ein, der für die K_α -Röntgenlinie zwischen null und zwei liegt. Die K_α -Linie des amorphen Kohlenstoffes liegt bei einer Energie von 284 eV, welches einem Korrekturfaktor s von 0,73 entspricht. Das K-Elektron im Kohlenstoff sieht also ein nahezu ungeschwächtes Kernfeld. Es ist noch anzumerken, daß die Energieabgabe bei der Umordnung der Elektronenhülle nach Erzeugen eines Loches in einer inneren Schale nicht unbedingt nur in Röntgenstrahlung erfolgt. Da sich die Wellenfunktionen der Elektronen überlappen, kann die Energie durch die elektromagnetische Wechselwirkung auch direkt auf ein äußeres Hüllenelektron des gleichen Atoms übertragen werden. Dieses Elektron verläßt dann den Atomverband, es wird Auger-Elektron genannt.

K-Absorptionskanten von Diamant, Graphit und amorphem Kohlenstoff

Das Energieverlustspektrum nahe der K-Absorptionskante von Diamant unterscheidet sich vom Energieverlustspektrum des amorphen Kohlenstoffes. Kohlenstoff nimmt im Periodensystem die chemische Konfiguration $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ ein. Die Kombination zweier $2s$ -Orbitale benachbarter Kohlenstoffatome ergibt das bindende σ - und das nichtbindende σ^* -Orbital. Im Diamantgitter ergeben sich die σ -Bindungen durch eine sp^3 -Hybridisierung der Valenzelektronen. Die vier Bindungselektronen eines Kohlenstoffatoms im Diamant sind alle in σ -Bindungen zu ihren Nachbaratomen angeordnet. Aus der Stärke der σ -Bindungen ergibt sich die extreme Härte und die hohe atomare Dichte im Diamant. Die Konfiguration der nächsten Nachbarn ist tetragonal, und alle Bindungswinkel betragen $109,5^\circ$.

Graphit besteht aus drei planaren sp^2 -Orbitalen innerhalb der Basalebene, die σ -Bindungen mit den Elektronen der Nachbaratome einnehmen, und van der Waals-Bindungen zwischen den Ebenen. Diese Elektronen befinden sich in einem π -Orbital, welches durch den Zusammenschluß zweier p_z -Atomorbitale entsteht. Die π -Elektronen sind zwischen den Schichten delocalisiert. Da die π -Bindung im Vergleich zur σ -Bindung schwächer ist, können die einzelnen Graphitebenen leicht gegeneinander verschoben werden. Die sp -Hybridisierung von Kohlenstoff ergibt ein σ -Orbital und zwei senkrecht zueinander stehende π -Orbitale. Abbildung 3.4 zeigt schematisch die Zustandsdichte für Energien der σ - und der π -Zustände. Die π -Elektronen liegen näher an der Fermi-Energie als die σ -Elektronen, was sich im Halbleiter auf die Bandstruktur, die optischen und elektrischen Eigenschaften auswirkt. Für die Elektronenenergieverlustspektroskopie bedeutet dies aber, daß die K-Absorptionskante für Graphit und amorphen Kohlenstoff aufgrund der vorhandenen π -Bindung bei niedrigeren Energien liegt als bei Diamant. Somit deutet ein Energieverlust bei 284 eV vor einer K-Absorptionskante im Diamant bei 291 eV auf die Existenz von Graphit oder amorphem Kohlenstoff hin. Der halbe Intensitätsanstieg einer Absorptionskante nach Untergründerkorrektur (*midpoint of edge onset*) legt die Energie der Absorptionskante fest. Die Energien der ausgewählten Absorptionskanten sind durch die Hälfte zwischen Minimum und Maximum der Intensitäten festgelegt und sind in Tab. 3.4 aufgelistet. Für den charakteristischen Energieverlust von amorphem Kohlenstoff an der Kohlenstoff K-Kante wird die Hälfte des Intensitätsanstiegs bei einem Energieverlust von 284 eV erreicht, das entsprechende Maximum aber erst bei einem Energieverlust von 285,5 eV [Ber88]. Entsprechend ist das Maximum der Kohlenstoff K-Kante von Diamant in einem Energieverlustspektrum erst bei einem Energieverlust von 293 eV energetisch lokalisiert.

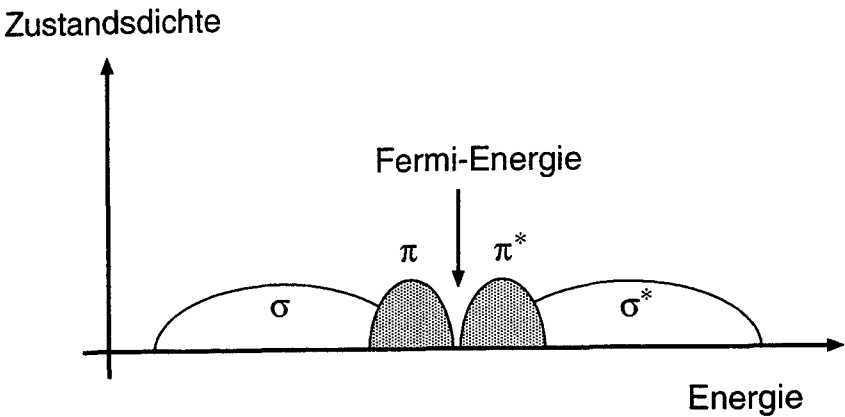


Abbildung 3.4: Schematische Zeichnung der Zustandsdichte in Kohlenstoff für die relativen Energien der σ - und der π -Zustände.

Element	Diamant	a-C	Graphit	Si
Absorptionskante [eV]	291	284	286	99

Tabelle 3.4: Energien der charakteristischen Energieverluste an K-Absorptionskanten in Diamant, amorphem Kohlenstoff (a-C), Graphit und an der $L_{2,3}$ -Absorptionskante in Silizium [Ege96].

Feinstruktur nach der Absorptionskante - EXELFS

Falls das durch den Elektronenstrahl angeregte Elektron des Festkörpers nicht einen freien Zustand im Leitungsband einnimmt, ist seine überschüssige Energie als Elektronenwelle zu interpretieren. Ein aus den inneren Schalen eines Atoms befreites Elektron mit einer relativ hohen Energie von z.B. 50 eV verhält sich näherungsweise wie ein freies Elektron. Durch die Überlagerung der Elektronenwelle mit rückgestreuten Wellen der Nachbaratome entstehen schwache Interferenzen, die schematisch in Abb. 3.5 dargestellt sind. Diese üben Störungen auf die Wellenfunktion des Endzustandes der Rumpfelektronen aus und verändern daher die Zustandsdichte. Dadurch ist die Feinstruktur des Energieverlustspektrums gegeben, die die Form des Spektrums nach der Absorptionskante prägt.

Das Elektronenenergieverlustspektrum ist charakteristisch für die Bindungseigenschaften des Kohlenstoffes. Abbildung 3.6 zeigt die Spektren an der Kohlenstoff K-Absorptionskante bei etwa 284 eV für Graphit, Diamant, amorphen Kohlenstoff und DLC-Schichten (*diamond-like carbon, DLC*). Dieser besteht etwa aus 80% Kohlenstoff mit einer sp^3 -Bindung wie beim Diamant und aus etwa 20% Kohlenstoff mit einer sp^2 -Bindung wie beim amorphen Kohlenstoff. Bei den vorliegenden Untersuchungen von Grenzflächen und Korngrenzen werden die Spektren von Diamant, amorphem Kohlenstoff sowie von Mischformen dieser beiden Spektren zur Analyse herangezogen. Die Spektren von Graphit und von DLC-Schichten sind in der Abb. 3.6 nur zur Vollständigkeit der Darstellung mit aufgeführt.

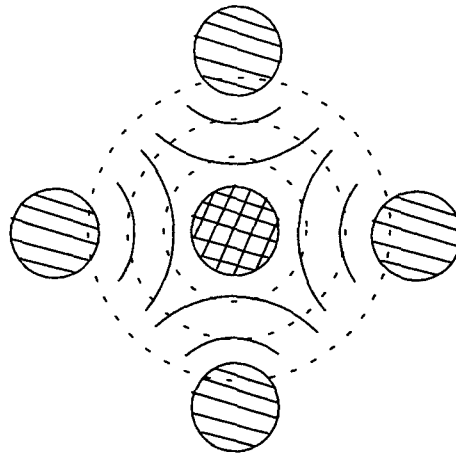


Abbildung 3.5: Schematische Zeichnung der Interferenz der der Elektronenwellen zur Entstehung der Feinstruktur nach der Absorptionskante (*EXELFS*). Vom Zentralatom ausgehende Wellen (gestrichelte Kreise) überlagern sich mit den von den Nachbaratomen rückgestreuten Wellen (durchgezogene Linien).

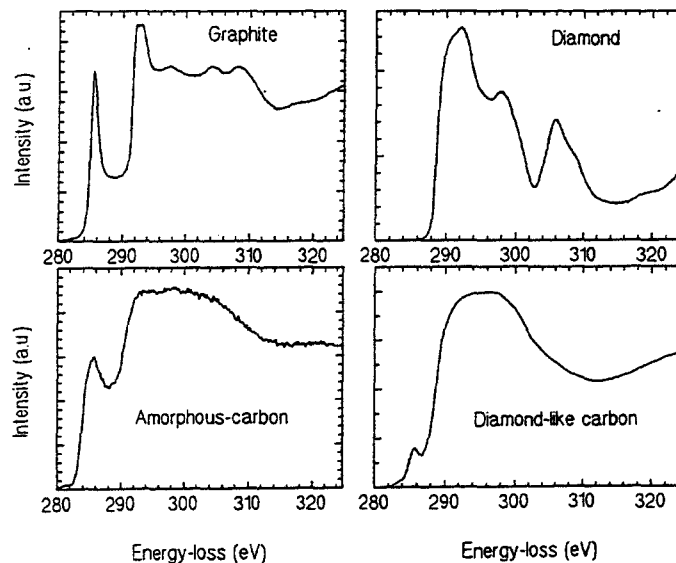


Abbildung 3.6: Elektronenenergieverlustspektren an der Kohlenstoff K-Kante für Graphit (*Graphite*), Diamant (*Diamond*), amorphem Kohlenstoff (*Amorphous-carbon*) und DLC-Schichten (*diamond-like carbon*) [Fal92].

3.2.2 Parameter

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie ist im Transmissionselektronenmikroskop vom Typ Philips CM 20 bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt worden. Die Feld-

emissionskathode dieses Gerätetyps gestattet eine hohe Intensität des Elektronenstrahles und zugleich eine gute Ortsauflösung von einem Nanometer in dem zur Aufnahme der Spektren genutzten Feinstrahlmodus. Auf der Transmissionselektronenmikroskopie-Probe befindet sich nach der Ionendünnung eine sehr dünne, amorphe Oberflächenschicht. Wird der Elektronenstrahl im Nanomodus bei Raumtemperatur auf die Probe fokussiert, so sammelt sich amorpher Kohlenstoff durch Oberflächendiffusion an der zu untersuchenden Probenstelle an und verändert somit den amorphen Kohlenstoffanteil mit zunehmender Meßdauer. Um die Kontamination während der Aufnahme der Spektren so gering wie möglich zu halten, wurde neben der Kühlfalle auch ein spezieller Proben-Kühlhalter mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Eine stabile Temperatur von -174°C wird nach etwa zwei Stunden erreicht. Der Elektronenstrahl induziert bei Verwendung des Kühlhalters keine Anhäufung von amorphem Kohlenstoff, wie aus der Abb. 3.7 zu entnehmen ist. In einem Referenzexperiment wurde der Elektronenstrahl für 30 min auf ein Diamantkorn in der Probe fokussiert. Das erste Spektrum wurde in den ersten fünf Minuten und das letzte Spektrum von der 25. bis zur 30. Minute aufgenommen. Beide Spektren sind nahezu identisch und beiden Spektren sind keine Hinweise auf die Bildung von amorphem Kohlenstoff zu entnehmen, der sich in einem Nebenmaxima bei einem Elektronenenergieverlust von 284 eV äußern würde.

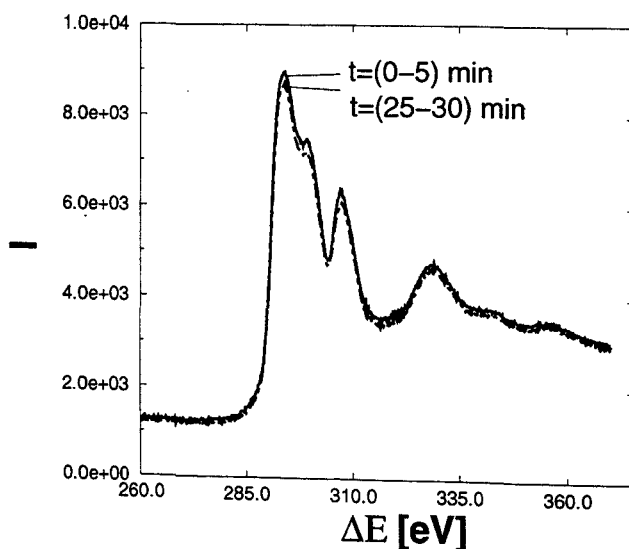


Abbildung 3.7: Diamant K-Kante, Aufnahme in den ersten fünf Minuten, $t = (0 - 5)$ min (durchgezogene Linie), und von der 25. bis zur 30. Minute, $t = (25 - 30)$ min (Punkt-Strich-Linie), der Elektronenbestrahlung im Nanomodus. Es zeigen sich keine Veränderungen der Spektren in diesem Zeitraum durch die Elektronenbestrahlung der Proben im eingekühlten Probenhalter; Elektronenenergieverlustspektroskopie.

Zur Vermeidung von Orientierungseffekten kristalliner Proben [Taf82] wurden die Spektren unter kinematischen Bedingungen aufgenommen. Im Hellfeld wurde der Elektronenstrahl auf die zu analysierende Probenstelle fokussiert und im Beugungsmodus das Verlustspektrum aufgenommen. Typische Parameterwerte zur optimalen Aufnahme eines Elektronenenergie-

verlustspektrums in Diamant-Silizium-Proben dieser Arbeit sind in der Tab. 3.5 zusammengestellt.

Extraktionsspannung	3,8 kV
Kondensorappertur C1	100 μm
Kondensorappertur C2	30 μm
Anregung Kondensorlinse C1 (<i>gun lens</i>)	4
Anregung Kondensorlinse C2 (<i>spot size</i>)	6,7
Kameralänge	84 mm
Spektrometerappertur	3 mm
Dispersion	0,2 eV

Tabelle 3.5: Typische Parameterwerte zur Aufnahme eines Elektronenenergieverlustspektrums.

Wichtige Kenngrößen, wie z. B. die mittlere freie Weglänge λ_p , in der Elektronenenergieverlustspektroskopie sind abhängig von dem Sammlungswinkel β des Spektrometers. Dieser Winkel wird durch die Kameralänge L , dem Durchmesser der Eingangsapertur des Spektrometers d_{App} und durch die zwei konstanten Mikroskopparameter D' und D_A nach Gleichung 3.22 bestimmt. Nach Herstellerangaben (Fa. Philips) beträgt der Abstand zwischen dem Punkt des Überkreuzens der Strahlen im Bereich der Projektorlinsen (*crossover*) und dem Sichtschirm $D' = 388,5$ mm und der Abstand bis zur Spektrometerapertur D_A beträgt 763,0 mm.

$$\beta = \frac{D' \cdot d_{App}}{D_A \cdot L} \quad (3.22)$$

Zur optimalen Auswahl des Sammlungswinkels sind drei wichtige physikalische Zusammenhänge zu berücksichtigen: (i) Der Sammlungswinkel sollte nicht kleiner als der charakteristische Streuwinkel sein, (ii) zur einfachen Auswertung erweist es sich als zweckmäßig wenn der Konvergenzwinkel α kleiner als $\frac{\beta}{2}$ ist und (iii) wenn ein möglichst hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht wird. Diese drei Vorgaben werden im folgenden detaillierter ausgeführt.

- (i) Der charakteristische Streuwinkel θ_E bei inelastischer Streuung ist durch die Energie des zu detektierenden, hauptsächlichen Verlustes E und der Geschwindigkeit v der einfallenden, hochenergetischen Elektronen nach Gleichung 3.23 gegeben. Hierin ist $m_e c^2$ die Ruheenergie des Elektrons von 511 keV und γ der relativistische Korrekturfaktor.

$$\theta_E(E) = E/(\gamma m_e v^2) = \frac{E}{\gamma m_e c^2} \cdot \left(\frac{c}{v}\right)^2 \quad (3.23)$$

Einer Beschleunigungsspannung von 200 keV entspricht die relativistisch berechnete Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen von $v = 0,719c$. Damit ergeben sich charakteristische Streuwinkel θ_E für den Energieverlust im Diamant an Plasmonen von $\theta_E(33,2 \text{ eV}) = 0,09 \text{ mrad}$ und an der K-Absorptionskante von $\theta_E(291 \text{ eV}) = 0,77 \text{ mrad}$.

- (ii) Der Konvergenzwinkel α (Abb. 3.8) kann durch das Ausmessen des Durchmessers des aufzunehmenden Strahles im Beugungsbild bestimmt werden. In der Praxis wird dieser

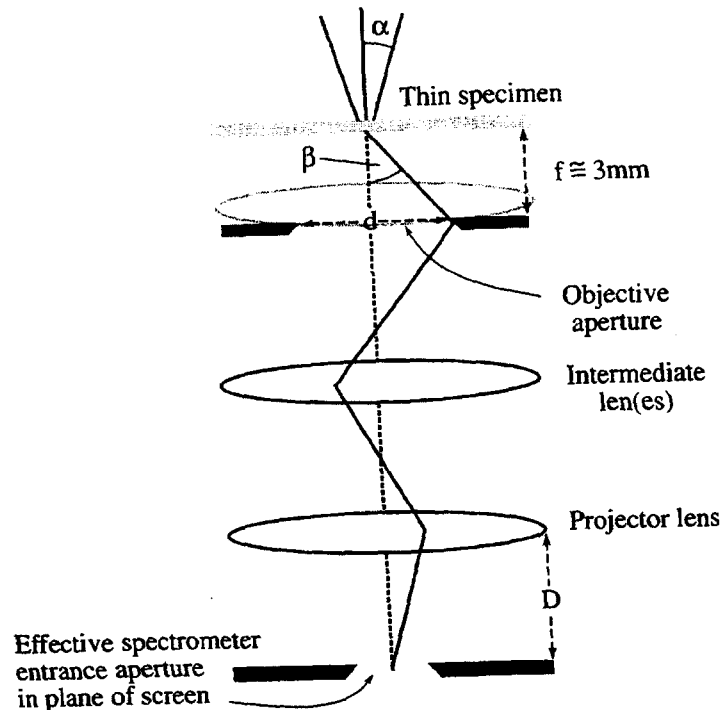


Abbildung 3.8: Konvergenzwinkel α , Sammlungswinkel β und die Spektrometerapertur im schematisch gezeichneten Strahlengang des Transmissionselektronenmikroskopes [Ege96].

Wert bei bekannter Kameralänge als laterale Ausdehnung d_{Aus} im Ortsraum gemessen. Mit einer Wellenlänge von 2,508 pm der einfallenden Elektronen berechnet sich der Konvergenzwinkel α nach Gleichung 3.24.

$$\alpha = \frac{1}{2} \cdot \lambda / d_{\text{Aus}} \quad (3.24)$$

Bei den vorliegenden, spektroskopischen Untersuchungen wurde mit einem Konvergenzwinkel von $\alpha = 3$ mrad gearbeitet.

- (iii) Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (*signal-to-noise ratio*, *SNR*) hat ein Optimum bei einem Sammlungswinkel von ungefähr 10 mrad [Ege96]. Bei kleineren Sammlungswinkeln wirkt sich der höhere relative statistische Fehler bei geringerer Intensität aus, und bei größeren Sammlungswinkeln gelangen zunehmend elastisch gebeugte Strahlen in das Spektrometer und erhöhen somit die Intensität des Untergrundsignals.

Um die drei genannten Aspekte zu berücksichtigen, sind die Spektren mit einem Sammlungswinkel β von 9,1 mrad aufgenommen, der sich durch eine Kameralänge von 84 mm und einer Spektrometerapertur von 3 mm Durchmesser realisieren läßt. Damit ist der Sammlungswinkel mindestens doppelt so groß wie der Konvergenzwinkel, deutlich größer als der charakteristische Streuwinkel und zugleich ist ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erwarten. Die Energieauflösung bei Verwendung dieser Parameter (Tab. 3.5) ist aus Abb. 3.9 zu entnehmen und beträgt 1,2 eV. Mit einem kleineren Sammlungswinkel von z.B. 3 mrad kann man zwar eine

etwas bessere Energieauflösung von 1,0 eV erreichen, allerdings ist dann das Signal-zu-Rausch-Verhältnis etwas schlechter, und der Wert des Sammlungswinkels ist in einer vergleichbaren Größe mit dem Wert des Konvergenzwinkels. Dies erfordert bei der quantitativen Analyse eine zusätzliche Entfaltung des Spektrums.

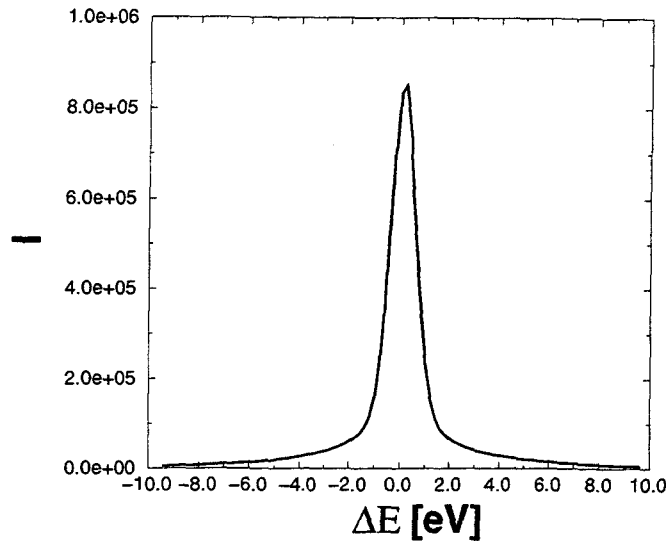


Abbildung 3.9: Die instrumentelle Verbreiterung bei der Aufnahme der elastisch gestreuten Elektronen bestimmt die Energieauflösung. Die Halbwertsbreite und damit auch die Energieauflösung beträgt 1,2 eV.

3.2.3 Korrekturen am gemessenen Spektrum

Die Struktur im niederenergetischen Bereich des Elektronenenergieverlustspektrums ist geprägt durch die Energieverluste infolge der Anregung von Plasmonen. Durch Vielfachstreuung in der Probe entstehen zusätzliche Intensitätsmaxima, die bei einem ganzen Vielfachen des Plasmonenverlustes der Einfachstreuung lokalisiert sind. Die Vielfachstreuung lässt sich aus dem aufgenommenen Spektrum nach einer Untergrundkorrektur durch die Fourier-Log-Methode entfalten. Bei der Fourier-Log-Methode geht man von unabhängigen Streueignissen aus, die einer Poisson-Statistik folgen. Die zusätzlich auftretenden Intensitätsmaxima bei den Vielfachen der Einfachstreuereignisse werden durch die Fourier-Log-Methode herausgerechnet [Ege96]. Ein Beispiel für die Entfaltung der Vielfachstreuung aus einem niederenergetischen Verlustspektrum ist in Abb. 3.10 für den Plasmonenverlust von Silizium gezeigt, der im Intensitäts-Energieverlust-Diagramm bei 16,7 eV lokalisiert ist. Dieser Plasmonenverlust der Einfachstreuung im Silizium ist nach der Korrektur der Vielfachstreuung deutlich hervorgehoben.

Zur Korrektur der Vielfachstreuung bei der Analyse der Struktur des Elektronenenergieverlustspektrums der K-Absorptionskante wird die Fourier-Ratio-Methode angewandt.

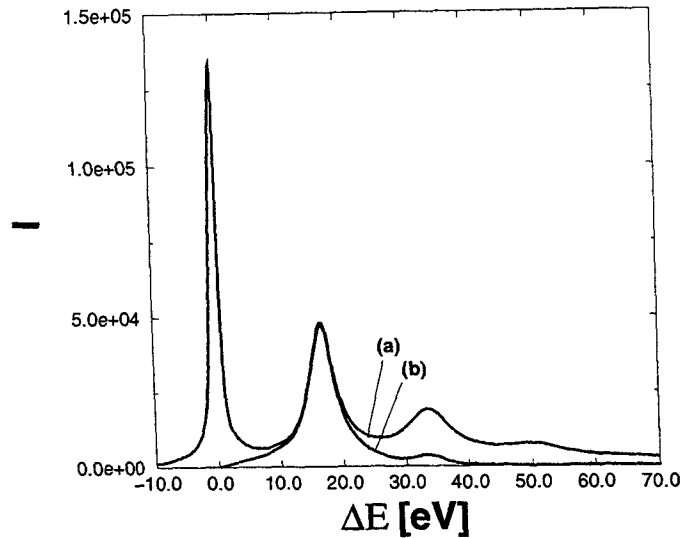


Abbildung 3.10: Elektronenenergieverluste der Plasmonen im Silizium, (a) unkorrigiertes Spektrum mit Vielfachstreuung und (b) Spektrum nach Untergrundabzug und Korrektur der Vielfachstreuung mittels der Fourier-Log-Methode.

Grundlage der Fourier-Ratio-Methode ist eine Aufteilung des Elektronenenergieverlustspektrums in zwei Bereiche: einen niederenergetischen Bereich bis zu etwa 100 eV und einen darüberliegenden, höherenergetischen Bereich. Das K-Kanten-Spektrum liegt in dem höherenergetischen Bereich und wird mit dem niederenergetischen Spektrum entfaltet. Aus diesem Grunde sollte neben dem K-Kantenspektrum auch der niederenergetische Verlust gemessen werden [Ege96]. Vor der Korrektur der Vielfachstreuung ist eine Korrektur des exponentiell abfallenden Untergrundsignals notwendig. Um den Intensitätsverlauf der Kohlenstoff K-Kante herauszustellen, wird ein exponentieller Ansatz mit $I(\Delta E) = A \cdot e^{-r}$ für die Subtraktion des Untergrundsignals vom Meßsignal gewählt. Ein Beispiel solch einer Subtraktion des Untergrundsignals mit anschließender Korrektur der Vielfachstreuung mittels der Fourier-Ratio-Methode ist im Kapitel 4.2 in der Abb. 4.36 gezeigt. In diesem Beispiel betragen die Parameter zur Anpassung der mit größeren Energieverlusten abfallenden Untergrundintensitäten $A = 1,73 \cdot 10^8$ und $r = 2,0$. Die relativ gute Übereinstimmung der angepaßten Untergrundkurve mit dem tatsächlichen Intensitätsverlauf äußert sich in einem hohen Wert von 42,1 der „Figure of Merit“.

Bestimmung der Probendicke t

Aus dem niederenergetischen Verlustspektrum läßt sich die Probendicke t ermitteln. Das Verhältnis der Intensitäten zwischen dem ungestreuten Nullstrahl, der keinen Energieverlust aufweist, und den Plasmonenverlusten erster und höherer Ordnungen bestimmt das Verhältnis zwischen der Probendicke t und der mittleren freien Weglänge λ_p der Elektronen im Festkörper. Zugrunde liegt die Zunahme der inelastischen Streuung mit der Dicke

der Probe [Ege96]. Bei bekannter mittlerer freier Weglänge λ_p , die vom Sammlungswinkel β abhängt, ist durch die Gleichung 3.25 die Probendicke gegeben.

$$t/\lambda_p(\beta) = \ln(I_t/I_0) \quad (3.25)$$

Die Intensität I_0 wird durch Integration in den Grenzen $\pm\delta$ um den ungestreuten Nullstrahl ermittelt, wobei δ einen typischen Wert von einem Elektronenvolt einnimmt. Durch Integration über das restliche niederenergetische Verlustspektrum wird I_t bestimmt. Für leichte Elemente und dünne Proben ist eine Integration von δ bis zu 100 eV ausreichend, um die Probendicke mit einer Genauigkeit von 10 % bestimmen zu können.

Der Sammlungswinkel β der in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren beträgt etwa 9 mrad. Für diesen Sammlungswinkel können die mittleren freien Weglängen in Silizium von $\lambda_p(10 \text{ mrad}) = 111 \text{ nm}$ [Ege87] und in Diamant von $\lambda_p(10 \text{ mrad}) = 88 \text{ nm}$ [Ege92] zur Ermittlung der Probendicke herangezogen werden.

Die Zunahme der Intensität im Plasmonen-Energieverlust als auch das Auftreten von Mehrfachstreuung ist exemplarisch für Silizium in Abb. 3.11 gezeigt. Die Plasmonen-

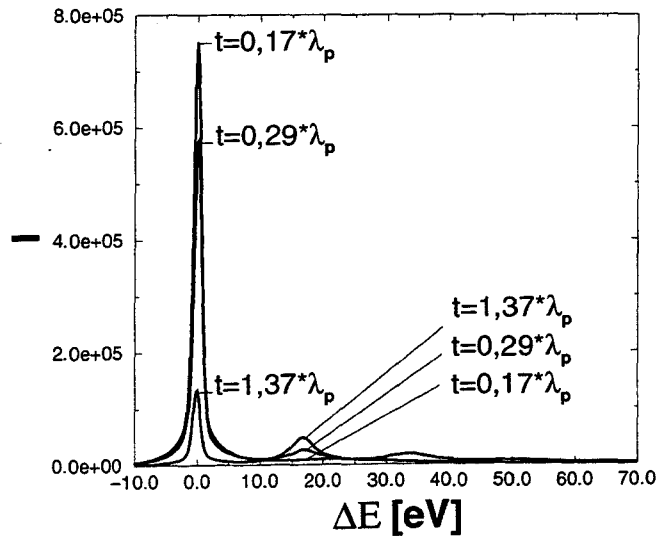


Abbildung 3.11: Plasmonen-Energieverluste in Silizium für unterschiedliche Schichtdicken t zwischen $0,17 \cdot \lambda_p$ und $1,37 \cdot \lambda_p$.

Energieverluste nehmen in ihrer Intensität mit der Schichtdicke zu. Für größere Schichtdicken treten Mehrfachstreuungsprozesse auf. Die integrierten Energieverluste eines Mehrfachstreuungsprozesses sind um ein Vielfaches höher als der integrierte Plasmonen-Energieverlust eines Einfachstreuungsprozesses. Die nach Gleichung 3.25 ermittelten Probendicken in Abb. 3.11 betragen 19 nm, 32 nm und 152 nm.

3.3 Präparation der Diamantschichten für die Transmissionselektronenmikroskopie

Die strukturelle Analyse von Grenzflächen und Korngrenzen mittels der hochauflösenden Gitterabbildung und die chemische Analyse mittels der Elektronenenergieverlustspektroskopie erfordern sehr dünne Probendicken von wenigen Nanometern. Die Herstellung von dünnen Proben aus halbleitenden Materialien gelingt durch einen vierstufigen Prozeß, der im folgenden kurz zusammengefaßt ist: (i) Da die Probenhalter der Elektronenmikroskope für einen Probendurchmesser von 3 mm ausgelegt sind, werden 3 mm Scheiben mit einem Ultraschallbohrer ausgestanzt. (ii) Anschließend wird Material des Halbleiters sukzessiv durch Schleifen mit Siliziumkarbid-Papier der Körnungen 1200 bis 4000 abgetragen. (iii) Im dritten Schritt entsteht eine Mulde in der Probe durch die Bearbeitung mit einem rotierenden Polierrad. Dieser Bearbeitungsschritt wird Dimpeln genannt. Beide Probenseiten werden mit Diamantpaste der Körnungen $3\text{ }\mu\text{m}$, $1\text{ }\mu\text{m}$ und $1/4\text{ }\mu\text{m}$ poliert. Nach der mechanischen Behandlung sollte die Probe im Zentrum nur noch eine Dicke von $10\text{ }\mu\text{m}$ bis $30\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen. Zur Bestimmung der Probendicke im Zentrum wird die Schichtdicke mit einem optischen Mikroskop kontrolliert. Bei Siliziumproben kann oft das rötliche Schimmern bei Schichtdicken kleiner als $10\text{ }\mu\text{m}$ zur Kontrolle ausgenutzt werden. (iv) Im vierten Präparationsschritt wird die dünne Probe in einer Ionendünnungsanlage einem Argon-Ionenbeschuß bis zur Perforation im Zentrum der Probe ausgesetzt. Eine Einführung in allgemeine Präparationstechniken dünner Folien für die Transmissionselektronenmikroskopie ist in [Goo85] gegeben. Für die Präparation von Diamantproben ergeben sich aufgrund der Härte dieses Materials einige Abweichungen von den Standardpräparationsverfahren, auf die im folgenden ausführlicher eingegangen wird.

3.3.1 Präparation von (001)-orientierten Aufsichtsproben

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden auf (001)-orientierten Silizium-Substraten abgeschieden. Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie der deponierten Schicht wurden die Proben von der Substrat-Seite nach dem oben beschriebenen Verfahren gedünnt. Es entstehen (001)-orientierte Aufsichtsproben (*plan-view samples*). Die ursprüngliche Oberflächenschicht wird bei der Präparation nicht beschädigt.

Für Diamantschichten einiger Mikrometer Schichtdicke kann das Silizium von der Substratseite her vollständig mechanisch abgetragen werden. Im Zentrum der Aufsichtspröbe erscheint dann die dem Substrat zugewandte Seite des transparenten Diamantfilmes. Die Proben werden dann für die anschließende Ionendünnung auf einen Graphitprobenteller mit nach unten weisender Oberfläche, aufgeklebt und in der Flachwinkel-Ionendünnungsanlage unter Verwendung der in Tab. 3.6 angegebenen optimierten Parameter bis zur Perforation gedünnt. Die typische Dünnungsrate bei Verwendung dieser Parameter beträgt $0,8 - 1\text{ }\mu\text{m}$ pro Stunde. Die Probe wird nach der Perforation mit niedriger Spannung von $2,0\text{ kV}$ nachgedünnt, um geschädigte, amorphe Schichten auf den Oberflächen abzutragen. Der sogenannte Glanzwinkel gibt die Neigung der Probenoberflächen von der waagerechten Ausgangsposition an. Unter einem Glanzwinkel von 10° ist die Probe gut mit dem Lichtmikroskop zu betrachten, so daß die Winkel der beiden Ionenquellen auf diesen Glanzwinkel bezogen werden müssen. Die in Tab.

3.6 angegebenen Winkel beziehen sich auf die Einstellungen an den beiden Ionenquellen am Gerät, d.h., daß beide Ionenquellen sich oberhalb der Probenoberfläche befinden und diese jeweils unter einem Winkel von 6° dünnen. Die Abb. 3.12 zeigt eine Aufsichtsprrobe in der Mitte des Graphitprobentellers. Der Durchmesser der Probe für die Transmissionselektronen-

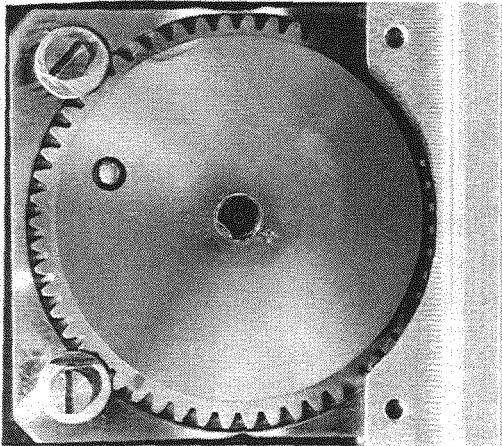


Abbildung 3.12: Graphitprobenteller mit einer (001)-orientierten Aufsichtsprrobe, die sich in der Mitte des Probentellers befindet. Der Durchmesser der Probe beträgt 3 mm.

mikroskopie ist drei Millimeter. Am Rande des Loches im Zentrum der Probe ist die Probe einige Nanometer dick und daher für die hochauflösende Gitterabbildung geeignet. Für die Präparation von Aufsichtsproben rotiert die Probe um 360° , während bei der Präparation von Querschnittsproben der Winkel der Rotation begrenzt wird und die Probe eine Pendelbewegung ausführt (*rocking*). Dies wird im nächsten Abschnitt ausführlicher beschrieben.

3.3.2 Präparation von (110)-orientierten Querschnittsproben

Da die Diamantschichten auf (001)-orientierten Silizium-Substraten deponiert wurden, ist die Diamant-Silizium-Grenzfläche in der (110)-Orientierung an Querschnittsproben (*cross-section samples*) zu untersuchen. Bei der Präparation von Querschnittsproben werden zunächst zwei zu untersuchende Diamantschichten gegeneinandergeklebt. Von außen werden Silizium-Substrate angeklebt, so daß ein Schichtpaket mit einer Dicke von etwa 3 mm entsteht. Nach dem Aushärten bei Temperaturen von 150°C werden senkrecht zu den Oberflächen dünne $700\text{ }\mu\text{m}$ -Scheiben mit einer Diamant-Fadendrahtsäge herausgesägt. Die weitere Bearbeitung erfolgt im Prinzip nach der oben beschriebenen Prozedur in den Schritten (i) bis (iv) (Kapitel 3.3). Die Präparation dünner Proben aus der Diamant-Silizium-Grenzfläche erwies sich aber als Herausforderung aufgrund zweier Effekte: Zum einen müssen unterschiedliche Abtragungsraten durch die Ionendünnung für beide Materialien an der Grenzfläche vermieden werden, zum anderen relaxiert der unter Spannung stehende Diamantfilm vom Silizium-Substrat leicht, wenn die Probe sehr dünn wird. Dadurch kann der Diamantfilm sich vom Silizium-Substrat lösen. Um die Grenzfläche zu unterstützen, wird die Probe mit einer polierten, glatten Seite auf einen $50\text{ }\mu\text{m}$ dicken Kupferring mit *M-Bond* aufgeklebt. Von der anderen Seite wird eine Mulde mit dem Polierrad in das Zentrum der Probe geschliffen. Eine andere Möglichkeit, die Grenzfläche zu stabilisieren, ist die Verwendung spezieller Klemmrings aus Titan [Bar92], die

in Abb. 3.13 dargestellt sind. Dabei werden zwei Schichten gegeneinander geklebt und zwischen zwei Stegen eines Titanringes positioniert. Mit einem kleinen Schraubendreher können die dünnen Stege zusammengedrückt werden und stabilisieren so die beiden zu untersuchenden Grenzflächen. Die Proben werden anschließend in Kleber vom Typ *M-Bond* eingebettet, um dem Verbund mehr Festigkeit zu verleihen. Dieses Verfahren ist geeignet, um aus der deponierten Diamantschicht gezielt Bereiche für die Untersuchung der Grenzfläche zum Substrat herauszusuchen.

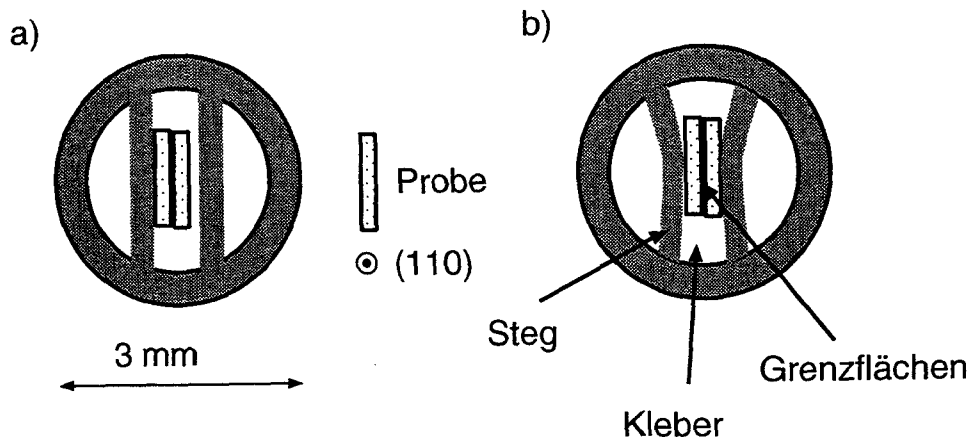


Abbildung 3.13: a) Titanring mit zwei Stegen und den beiden Proben, die jeweils in der $[110]$ -Zonenachse orientiert sind. b) Nach dem Zusammendrücken der beiden Stege ist die Probe in der Mitte fixiert. Die Hohlräume sind mit Kleber ausgefüllt.

Bei der mechanischen Bearbeitung der Diamant-Silizium-Grenzflächen hat sich die Verwendung von Diamant-Schleifpapier anstelle des üblichen Siliziumkarbid-Schleifpapiers als nützlich herausgestellt, da in diesem Fall Diamant tatsächlich abgetragen wird und nicht wie bei Verwendung von Siliziumkarbid-Schleifpapier die überstehenden Diamantkörner einfach aus der Schicht herausgebrochen werden. Das parallele Schleifen zur Grenzfläche verringert die mechanische Belastung an der Diamant-Silizium-Grenzfläche und daher die Gefahr einer Separation des Diamantfilmes von dem Substrat.

3.3.3 Ionendünnung von Diamantproben unter flachem Winkel

Bei Probenpräparation von Grenzflächen für die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie ist das Erreichen einer konstanten Schichtdicke auf beiden Seiten der Grenzfläche gewünscht, um die Bildinterpretation der hochauflösenden Gitterabbildungen zu vereinfachen. Bei der Präparation der Diamant-Silizium-Grenzfläche ist aufgrund der hohen Härte von Diamant die Abtragsrate von Diamant durch den Argon-Ionenstrahl kleiner als für das Silizium. Die Ionendünnung mit einem flachen Winkel gleicht die Abtragsraten verschieden harter Materialien aneinander an. Zur Präparation der Diamantschichten für die Untersuchungen mit der Transmissionselektronenmikroskopie wurde zu Beginn dieser Arbeit eine Flachwinkel-Ionendünnungsanlage vom Typ *Balzers-Baltec RES010* im Institut für

	Spannung [kV]		Strom [mA]		Winkel		Proben- teller
	Quelle 1	Quelle 2	Quelle 1	Quelle 2	Quelle 1	Quelle 2	
Dünnung	6,0	6,0	1,5	1,5	16°	6°	Graphit
Nachdünnung	2,0	2,0	0,5	0,5	16°	6°	Graphit

Tabelle 3.6: Parameter für die einseitige Ionendünnung von (001)-orientierten Aufsichtsproben bei einem Glanzwinkel von 10°.

Mikrostrukturforschung aufgestellt und in Betrieb genommen. Mit der Flachwinkel-Ionendünnungsanlage können Proben unter einem flachen Winkel von 4° bei Verwendung des Standardprobentellers für die beidseitige Dünnung und unter einem Winkel von 1° bei Verwendung des Flachwinkelprobentellers für die einseitige Dünnung gedünnt werden. Konventionelle Ionendünnungsanlagen (z.B. vom Typ *Gatan Dual Ion Mill 600*) haben einen vergleichsweise großen minimalen Dünnungswinkel zwischen Probenoberfläche und Richtung des Ionenflusses von 12°.

In Abb. 3.14 ist die Ionendünnungsanlage vom Typ *Balzers-Baltec RES010* dargestellt. Links im Bild ist die Probenkammer zu sehen, rechts die Steuereinheiten für die Kathodenspannung, den Strom, das elektrische Gegenfeld, die Einstellung des Rotationswinkels und die automatische Abschaltautomatik bei Verwendung eines Faraday-Bechers für im sichtbaren Bereich transparente Materialien oder mittels optischer Sensoren. In der Vakuumkammer wird ein Basisdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht, als Prozeßgas zum Betrieb der beiden Ionenquellen dient Argon und belüftet wird die Kammer mit Stickstoff. Die Kühlung des Probentellers mit flüssigen Stickstoff hat aufgrund der elektrischen und auch thermischen Isolierung des Probentellers bei den angewendeten Prozeßparametern keinen wesentlichen Einfluß auf die Qualität der Probe. Das elektrische Gegenfeld von bis zu +3,5 kV am Probenteller lenkt die positiv geladenen Ionen wieder von der Probe ab. Die positiv geladenen Ionen nehmen daher einen parabolischen Pfad an, der an der Grenzfläche nahezu parallel zur Probenoberfläche verläuft. Der Anteil von positiv geladenen Ionen zu den neutralen Atomen, die jeweils aus der Ionenquelle emittiert werden, steigt mit der angelegten Kathodenspannung. Obwohl eine Kathodenspannung von 10 kV möglich ist, kommt es bereits ab 6 kV im Silizium zu Strahlenschädigungen und hohe Spannungen über 10 kV für die Präparation der Diamant-Silizium-Grenzfläche in der Praxis nicht geeignet. Da für Spannungen kleiner als 5 kV der Anteil der Neutralatome relativ hoch ist, wirkt sich auch das elektrische Gegenfeld nicht dramatisch für die verwendeten Spannungen aus. Grundsätzlich werden die Grenzflächen etwas glatter und die Zeit der Probendünnung verlängert sich.

Die Flachwinkel-Ionendünnung von Querschnittsproben wurde am erfolgreichsten bei der Verwendung des etwas modifizierten Standardprobentellers für die beidseitige Ionendünnung durchgeführt. Der Standardprobenteller besteht aus einer frei beweglichen unteren Abdeckplatte und einer durch drei Schrauben fixierten oberen Abdeckplatte. Beide Abdeckplatten enthalten im Zentrum eine Aussparung für die Probe. In dieser Arbeit wurde dieser Probenteller insofern modifiziert, daß die untere Platte mit graphitischem Kleber fest auf den rotierenden Probenteller geklebt wurde. Durch das Aufkleben der Probe in die Mitte der unteren Abdeckplatte kann die obere Platte eingespart werden. Dadurch entfallen Kontaminationen, die durch den Ionenbeschuß des Randes der oberen Abdeckplatte bei flachen

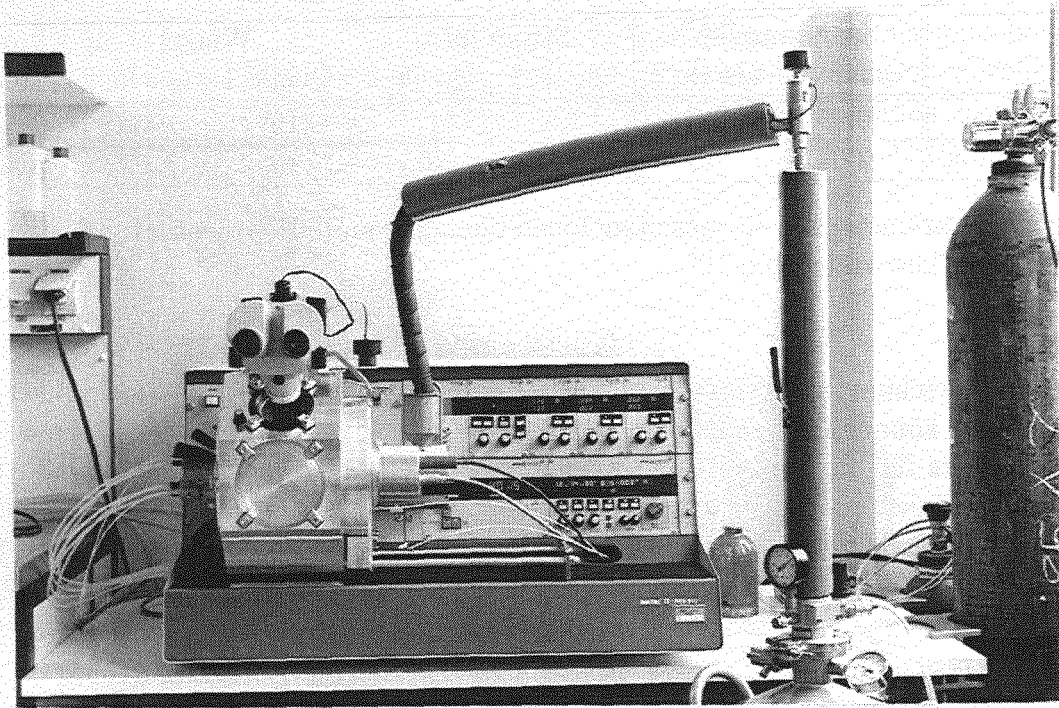


Abbildung 3.14: Flachwinkel-Ionendünnungsanlage vom Typ *Balzers-Baltec RES010*.

Winkeln in ersten Dünnungsversuchen unter extrem flachen Winkel auftraten. Die Abb. 3.15 zeigt eine Querschnittsprobe auf dem modifizierten Standardprobenteller.

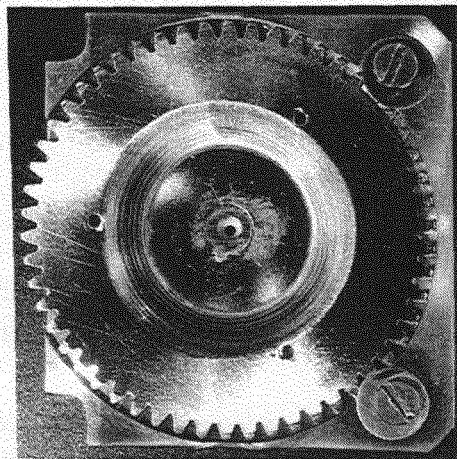


Abbildung 3.15: Modifizierter Standardprobenteller für die Ionendünnung von (110)-orientierten Querschnittsproben. Der Durchmesser der Probe beträgt 3 mm.

Die für die Präparation der Diamant-Silizium-Grenzfläche optimierten Parameter der Flachwinkel-Ionendünnungsanlage sind in der Tabelle 3.7 zusammengefaßt. Durch eine Pendelbewegung des Probentellers kann die Abtragungsrate unterschiedlich harter Materialien an der Grenzfläche angepaßt werden [Bar90]. Dabei erfolgt der Ionenbeschuß überwiegend senkrecht zur Grenzfläche. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Rotation um $\pm 40^\circ$ erzielt.

	Spannung [kV]		Strom [mA]		Winkel		Proben-teller
	Quelle 1	Quelle 2	Quelle 1	Quelle 2	Quelle 1	Quelle 2	
Dünnung	5,0	5,0	1,0	1,0	4°	0°	Standard
Nachdünnung	2,0	2,0	0,5	0,5	4°	0°	Standard

Tabelle 3.7: Parameter für die Ionendünnung von (110)-orientierten Querschnittsproben bei einem Glanzwinkel von 10°.

3.4 Herstellung von Diamantschichten durch die Gasphasendeposition

Die Diamantschichten werden durch die chemische Gasphasendeposition auf (001)-orientierten Silizium-Substraten abgeschieden. Der prinzipielle Aufbau solch einer Depositionsanlagen geht aus der Abb. 3.16 hervor. Das Substrat gelangt über eine Schleuse in die Depositions-

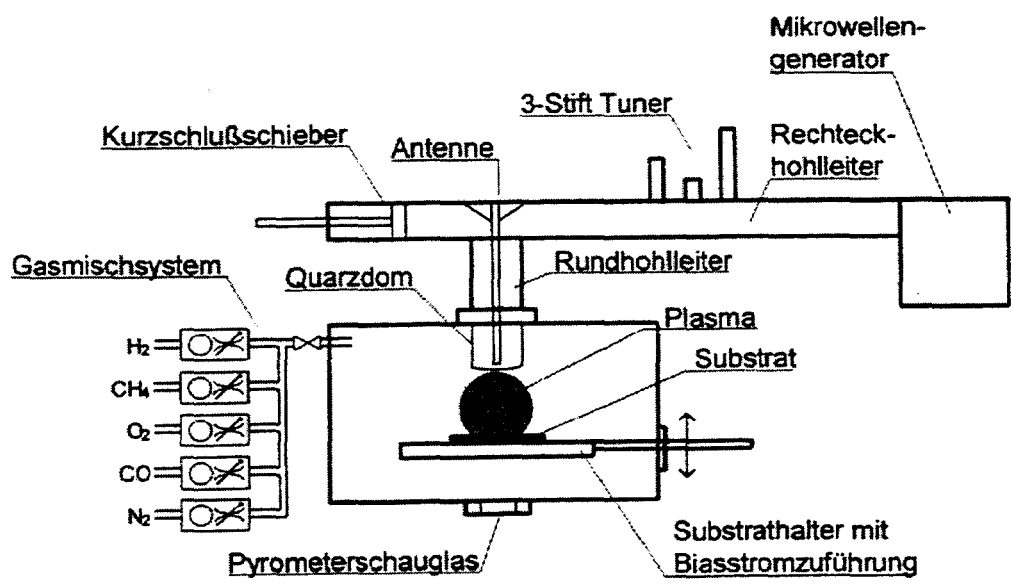


Abbildung 3.16: Schematische Zeichnung der Depositionsanlage zur Herstellung von CVD-Diamantfilmen auf Silizium-Substraten [Gut96].

kammer. Die Kammer wird vor der Diamantabscheidung mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert, der Basisdruck vor Prozeßbeginn ist kleiner als $1 \cdot 10^{-6}$ Pa. Während des Depositionsprozesses dient lediglich die Vorpumpe zum Aufrechterhalten des Prozeßdruckes von etwa 2000 – 4000 Pa. Der Substrathalter besteht aus einem höhenverstellbaren Quarzring mit einer polykristallinen Siliziumscheibe. Der Substrathalter ist elektrisch von der Depositionskammer isoliert. Während der Biasbekeimung wird er auf ein elektrisches Potential gelegt, um Ionen aus dem Plasma zum Substrat hin zu beschleunigen und damit eine Nukleation von Diamant zu induzieren. Die Substrattemperatur wird durch ein Loch im polykristallinen Substrathalter hindurch pyrometrisch bestimmt. Über einen Reckthohl-

leiter wird eine Mikrowellenstrahlung mit einer Leistung von etwa 2 kW und einer Frequenz von 2,45 GHz vom Mikrowellengenerator in das Plasma eingekoppelt. Die in das Plasma eingekoppelte Leistung kann durch den Kurzschlußschieber und den „3-Stift Tuner“ optimiert werden. Eine hohle Antenne kann innerhalb des Quarzdoms als Einkoppelstift hineinragen. Der Rezipient bildet den Abschluß des Hohlleitersystems und ist nach außen durch den Quarzdom abgedichtet. Bei optimierter Prozeßführung brennt ein ballförmiges Plasma direkt über dem Silizium-Substrat. Als Prozeßgase dienen Wasserstoff, Methan, Kohlenstoff-Monoxid, Sauerstoff und Stickstoff. Die Gase werden über ein Gasmischsystem mit Massenflußreglern dem Plasma zugeführt. Der Gesamtdruck im Rezipienten wird über ein Drosselventil in der Zuleitung zur Vorpumpe unter Berücksichtigung der jeweiligen Flüsse der Prozeßgase geregelt. Eine Bordotierung und damit eine p-Dotierung der Diamantschichten kann durch die Zugabe von Trimethylboran oder auch von Diboran in das Plasma erreicht werden [Jia98].

3.5 Abscheidebedingungen der untersuchten Proben

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Diamantschichten wurden mittels der chemischen Gasphasendeposition auf (001)-orientierten Silizium-Substraten von den Kooperationspartnern der Daimler-Benz AG (Forschungszentrum Ulm) und vom Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik abgeschieden. Diamantschichten auf β -Siliziumkarbid wurden von der Arbeitsgruppe des Fraunhofer-Instituts für Angewandte Festkörperphysik deponiert. Im folgenden werden zunächst die optimalen Depositionsparameter der einzelnen Gruppen zusammengefaßt und anschließend die Parameter für die speziellen Probenserien vorgestellt, die in dieser Arbeit untersucht werden. Angaben zu den Prozeßparametern der Diamantdepositionen der drei Kooperationspartner finden sich in den Veröffentlichungen von Jiang *et al.* [Jia96], Flöter *et al.* [Flö98] und Kawarada *et al.* [Kaw97].

Optimierte, hochorientierte Diamantproben wurden in der Arbeitsgruppe der Daimler-Benz AG in Ulm durch einen dreiphasigen Depositionsprozess hergestellt. Der Depositionsprozess ist in eine Ätzphase, in eine Nukleationsphase und in eine Wachstumsphase unterteilt. Die optimierten Standardparameter zur Deposition von hochorientierten Diamantschichten auf Silizium-Substraten sind in der Tab. 3.8 aufgelistet. Vor dem Diamantdepositionsprozeß wird

Phase	Ätzphase			Nukleationsphase			Wachstumsphase	
	Gas	Zeit [min]	T [°C]	Gas	Zeit [min]	T [°C]	Gas	T [°C]
Para- meter	H ₂ 1400 ppm O ₂ 80 ppmN ₂	5	800	H ₂ bis 0,7% CH ₄ 1400 ppm O ₂ 80 ppmN ₂	14	865	H ₂ 1,5% CH ₄ 1400 ppm O ₂ 80 ppmN ₂	795

Tabelle 3.8: Parameter eines optimierten Depositionsprozesses von hochorientierten CVD-Diamantfilmen auf Silizium-Substraten; Daimler-Benz AG Forschungszentrum Ulm [Gut96].

das Silizium-Substrat mit verdünnter Flußsäure gereinigt. In der Ätzphase wird das Silizium-

Substrat einem Plasma mit einem Wasserstofffluß von 2000 Standardkubikzentimetern (sccm) ausgesetzt. In der darauffolgenden Nukleationsphase wird eine negative Spannung zwischen Plasma und Substrat angelegt (*Biasspannung*), um die Kohlenstoff-Wasserstoff-Ionen auf das Substrat hin zu beschleunigen. Die Amplitude der Biasspannung und der Zufluß an Methan (*chemische Formel*: CH_4) werden innerhalb von etwa 15 min von 0 V auf 200 V und von 0% auf 0,7% hochgeregt. Nach der Nukleationsphase wird die Biasspannung abgeschaltet und die Wachstumsphase der Diamantkeime beginnt. Der Wasserstofffluß beträgt sowohl in der Nukleationsphase als auch in der Wachstumsphase etwa 1500 sccm. In diesen beiden Phasen des Depositionsprozesses wird eine Mikrowellenstrahlung mit einer Leistung von 2500 W und einer Frequenz von 2,45 GHz eingekoppelt, um Wasserstoffionen aus den Wasserstoff-Kohlenstoff-Molekülen herauszulösen. Die Temperatur des Prozesses wird über eine Kontrolle des Prozeßdruckes geregelt, der in der Nukleationsphase etwa 3600 Pa (27 Torr) und in der Wachstumsphase etwa 2130 Pa (16 Torr) beträgt. Neuere Entwicklungen in der Prozeßtechnologie zeigen, daß sich durch die Anwendung von Spannungspulsen in der Nukleationsphase sowie durch die Unterteilung der Wachstumsphase in drei Abschnitte die Qualität der Diamantschichten bezüglich ihrer epitaktischen Ausrichtung noch weiter verbessern läßt [Flö98].

Die Parameter eines optimierten Depositionsprozesses von CVD-Diamantfilmen am Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik sind in Tabelle 3.9 aufgelistet.

Phase	Ätzphase			Nukleationsphase			Wachstumsphase	
	Gas	Zeit [min]	T [°C]	Gas	Zeit [min]	T [°C]	Gas	T [°C]
Parameter	H_2	30	850	H_2 2 – 5% CH_4	15-30	850	H_2 5% CH_4 0,5% CO_2	750

Tabelle 3.9: Parameter eines optimierten Depositionsprozesses von hochorientierten CVD-Diamantfilmen auf Silizium-Substraten; Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik Braunschweig [Jia96].

Die Parameter wie z.B. Gaszusammensetzung, Zeit und Substrattemperatur sind den drei Phasen des Depositionsprozesses (Ätz-, Nukleations- und Wachstumsphase) zugeordnet. Der Gasdruck in der Ätzphase und in der Nukleationsphase beträgt 2500 Pa (19 Torr). In der Wachstumsphase besteht ein Druck von 3000 Pa (22,5 Torr) in der Depositionskammer. Um hochorientierte Diamantschichten auf (001)-orientierte Silizium-Substrate zu deponieren, wird während der Nukleationsphase eine Biasspannung zwischen Plasma und Substrat von –150 V angelegt. In der Nukleationsphase wird der Zufluß von Methan von 2% auf 5% erhöht. Der Wasserstofffluß beträgt kontinuierlich 300 Standardkubikzentimeter, die Frequenz der Mikrowelleneinstrahlung liegt bei 2,45 GHz. Die Leistung der Mikrowellenstrahlung beträgt in der Nukleationsphase 700 – 800 W und in der Wachstumsphase 1200 W.

In Tabelle 3.10 sind die optimalen Depositionsparameter für die Diamantabscheidung auf Siliziumkarbid-Substraten aufgelistet. Während der Nukleationsphase liegt eine Spannung von –240 V zwischen dem Plasma und dem Substrat an.

Phase	Atzphase			Nukleationsphase			Wachstumsphase	
	Gas	Zeit [min]	T [°C]	Gas	Zeit [min]	T [°C]	Gas	T [°C]
Para- meter	H ₂	3	800	H ₂ 2,0% CH ₄	30	800	H ₂ 1, 2% CH ₄ 50 ppm N ₂	750

Tabelle 3.10: Parameter eines optimierten Depositionsprozesses von hochorientierten CVD-Diamantfilmen auf Siliziumkarbid-Substraten zur Herstellung der Probe 657; Fraunhofer-Institut für Angewandte Physik in Freiburg [Loc98].

Die Parameter der untersuchten Proben sind in den Tabellen 3.11 - 3.14 gegeben. Tabelle 3.11 listet die Parameter zur Deposition von Diamant auf (001)-orientierten Silizium-Substraten der Arbeitsgruppe im Daimler-Benz Forschungszentrum auf. Die Serie der Proben D412-D420 wurde zur Optimierung der Depositionsparameter hinsichtlich der Nukleationsdichte orientierter Diamantkörner untersucht. In der Probenserie D619-D630 wurden unter optimierten Depositionsbedingungen Diamantfilme verschiedener Schichtdicken hergestellt. Insbesondere wurde der Depositionsprozess bei den Proben D626-D629 bereits innerhalb des Nukleationsprozesses abgebrochen, um die Frühstadien der Diamantdeposition zu studieren. Proben mit geringen Schichtdicken als $3\text{ }\mu\text{m}$ eignen sich aufgrund der Probenpräparation für die Transmissionselektronenmikroskopie zur Charakterisierung der Grenzflächenstrukturen zwischen Diamant und Substrat. Eine Korrelation der mikrostrukturellen Grenzflächeneigenschaften mit Eigenschaften der Wärmeleitung wird für die Proben D619 und C31/b hergestellt. Die Probe C31/b wurde bei niedrigen Wachstumstemperaturen von 550°C deponiert. Bei dieser Probe wurde das Silizium-Substrat vor der Diamantdeposition mit Diamantschleifpapier mechanisch aufgeraut, um die Dichte der Diamantkeime zu erhöhen. Dieses Verfahren wird alternativ zur Biasbekeimung eingesetzt, führt allerdings nicht in vergleichbarem Maße zur Deposition orientierter Diamantkörner. Orientierte Diamantfilme mit Schichtdicken von bis zu $15\text{ }\mu\text{m}$ (z.B. D630, D620) wurden zur Charakterisierung der Korngrenzen in der (001)-Aufsichtsprojektion deponiert. Bei diesen Proben hat sich ein geschlossener Diamantfilm mit (001)-orientierten Oberflächenfacetten der einzelnen Diamantkörner ausgebildet. Die Struktur dieser Korngrenzen solcher hochorientierter Diamantfilme wird mit den durch den Youngschen Elastizitätsmodul charakterisierten mechanischen Eigenschaften korreliert. Die Proben D619, D620 und D630 haben unterschiedliche Schichtdicken von 500 nm , $2,8\text{ }\mu\text{m}$ und $12,5\text{ }\mu\text{m}$. An diesen Proben werden zwischen den kolumnar wachsenden Diamantkörnern beobachteten Korngrenzen in $\langle 110 \rangle$ -Querschnittsproben mit Eigenspannungsmessungen korreliert.

Zur Verringerung der Gitterfehlpassung zwischen Diamant und Silizium wurden $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten durch das Verfahren der Molekularstrahlepitaxie im Daimler-Benz Forschungszentrum abgeschieden. Die Depositionsbedingungen in Tabelle 3.12 zeigen den nominellen Kohlenstoff-Gehalt x an.

Die Struktur der Pufferschicht vor der Diamantabscheidung wurde für die Proben B59 ($x = 3,5\%$) und B224 ($x = 3,5\%$) untersucht. Im Rahmen der Verwendung der $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten für die Diamant-Heteroepitaxie wurden zwei Proben zur Untersuchung des

Probennr.	Temperatur [°C]			Filmdicke	Biasspannung [min / V]
	Atzen	Nukleation	Wachstum		
D412	815	845	795	500 nm	15 / -200
D418	815	860	795	500 nm	15 / -200
D419	815	860	795	10 μm	15 / -200
D420	815	867	795	500 nm	15 / -200
D619	810	875	795	600 nm	15 / -200
D620	810	875	795	12,5 μm	15 / -200
D626	810	875	-	5 – 10 nm	4 / -200
D627	810	875	-	5 – 10 nm	9 / -200
D628	810	875	-	10 – 15 nm	11 / -200
D629	810	875	-	10 – 15 nm	11 / -200
D630	810	875	795	2,7 μm	11 / -200
D630/epi	810	875	800	2,8 μm	11 / -200
C31/b	-	-	550	1,8 μm	aufgerauht

Tabelle 3.11: Parameter zur Abscheidung von CVD-Diamantschicht auf (001)-orientierten Silizium-Substraten; Daimler-Benz AG Forschungszentrum Ulm.

Probennr.	Kohlenstoffgehalt [at. %]	Temperatur [°C]	Filmdicke in [nm]
B59	3,5	475	290
B224	1,4	475	200
B204	100	600	1,3 Monolagen
C-Monolage			
B228	1,5	450	176
Übergitter	$11 \times (8\text{nm Si}_{1-x}\text{C}_x / 8\text{ nm Si})$		

Tabelle 3.12: Parameter zur Abscheidung von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten sowie Silizium- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Übergittern, Daimler-Benz AG Forschungszentrum Ulm.

Einbaues von Kohlenstoff in Silizium deponiert. Bei der Probe B204 wurde nominell eine Schicht von etwa einer Monolage auf das Silizium-Substrat abgeschieden. Auf diese Monolage wurde anschließend eine reine Silizium-Deckschicht deponiert. Durch die Inkorporation von Kohlenstoff in Silizium lassen sich Silizium- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Übergitter herstellen, wie es bei der Untersuchung der Probe B228 exemplarisch gezeigt wird.

Die $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten B224 und B59 wurden als Substrate für die Diamantabscheidung der Proben D451 und D445 verwendet. Die Depositionsparameter sind in Tabelle 3.13 notiert.

Bei diesen Proben wurde Sauerstoff und Stickstoff in einer Konzentration von 65 ppm zugegeben. Der Wachstumsprozeß wurde hierbei jeweils in zwei Phasen unterteilt. In der ersten Wachstumsphase wurde Diamant bei einer Temperatur von 795 °C für 1,5 h und in der zweiten Phase bei 825 °C für 2,5 h deponiert. Die resultierende Schichtdicke der Diamantfilme beträgt jeweils etwa 3 μm .

Probennr.	Temperatur [°C]			Filmdicke in [μm]	Biasspannung [min / V]
	Atzen	Nukleation	Wachstum		
D451 Diamantdeposition auf der Pufferschicht B224	800	865	795 / 825	3	14 / -200
D445 Diamantdeposition auf der Pufferschicht B59	800	865	795 / 825	3	14 / -200

Tabelle 3.13: Parameter zur Abscheidung von Diamantfilmen auf $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten, Daimler-Benz AG Forschungszentrum Ulm.

Die Depositionsbedingungen von Diamantschichten auf (001)-orientierten Silizium-Substraten wie sie am Fraunhofer-Institut für Schicht- und Ionentechnik hergestellt wurden, sind in der Tabelle 3.14 zusammengefaßt.

Probennr.	Temperatur [°C]			Filmdicke in [μm]	Biasspannung [min / V]
	Atzen	Nukleation	Wachstum		
IST523	850	850	750	400 nm	17 / -150
ISTBor	850	850	750 10 μm	10 μm	17 / -150
ISTA0696	850	850	750	10 μm	17 / -150
ISTB0696	850	850	750	10 μm	17 / -150
IST488	-	-	780	≈ 3 μm	-150
IST483	-	-	780	≈ 15 μm	-150

Tabelle 3.14: Parameter zur Abscheidung von Diamantschichten auf (001)-orientierten Silizium-Substraten sowie der Proben IST488 und IST483 zur Homoepitaxie von Diamant, Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik Braunschweig.

Die Probe IST523 wurde zur Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften zwischen Diamant und Silizium und die Proben ISTBor, ISTA0696 und ISTB0696 zur Charakterisierung der Korngrenzen hochorientierter Diamantfilme in der (001)-Aufsichtsprojektion mittels der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie abgeschieden. Zur Untersuchung der Auswirkung einer Zugabe von Bor in das Plasma auf die mikrostrukturellen Eigenschaften wurde die Probe ISTBor hergestellt. Zunächst wurde ein etwa 10 μm nominell undotierter Diamantfilm unter Verwendung optimierter Parameter (Tabelle 3.9) auf dem (001)-orientierten Silizium-Substrat abgeschieden. Auf diesen Diamantfilm wurde in einer zweiten Wachstumsphase von zwölf Stunden Dauer eine 1,3 μm Diamantschicht unter Zugabe von Bor in das Plasma deponiert. In dieser zweiten Wachstumsphase betrug die Temperatur 750 °C und die Methankonzentration im Plasma 0,5 %. Zusätzlich wurden 10 ppm an Trimethylboran ($\text{B}(\text{CH}_3)_3$) in das Plasma zugeleitet, wobei das Trimethylboran bereits mit einer Konzentration von 0,1 % in Wasserstoff verdünnt ist. Das Verhältnis der atomaren Konzentrationen von Bor zu Kohlenstoff (B/C) beträgt bei dieser Zumischung daher 2 ppm. Die Struktur der Korngrenzen solcher unter Bor-Zugabe deponierten Diamantfilme wird mit der mittleren Halbwertsbreite der (001)-Oberflächenfacetten korreliert, wie sie mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmt wurde.

Bei der Deposition orientierter Diamantschichten wird unter optimierten Depositionsbedingungen (Tabellen 3.11-3.14) eine Biasspannung zwischen -150 V und -250 V in der Nukleationsphase angelegt, die in der Wachstumsphase abgeschaltet wird. Um den Einfluß der Biasspannung auf die Nukleation von Diamant zu untersuchen, wurden die Proben IST488 und IST483 abgeschieden. Als Substrat bei der Deposition der Probe IST488 diente ein (001)-orientierter CVD-Diamantfilm, d.h. die Oberflächenfacetten der einzelnen Körner sind innerhalb weniger Grad Abweichung parallel zueinander ausgerichtet. Die Abscheidedauer betrug fünf Stunden. Bei der Probe IST483 diente ein $\langle 001 \rangle$ -texturierter CVD-Diamantfilm als Substrat, bei dem die einzelnen Diamantkörner zwar auch parallel zur [001]-Achse ausgerichtet sind, um diese aber oft um große Winkel verdreht sind. Die Abscheidedauer bei dieser Probe betrug vierundzwanzig Stunden.

Kapitel 4

Experimentelle Ergebnisse

4.1 Untersuchungen zur Keimbildung, zum Wachstum und von Pufferschichten

Der gesamte Depositionsprozess von Diamant auf Silizium-Substraten lässt sich in drei Phasen einteilen: Die Reinigungsphase des Silizium-Substrates im Wasserstoffplasma, die Nukleationsphase und die Wachstumsphase. Dieses Kapitel beginnt mit Ergebnissen der Untersuchungen zur Keimbildung von Diamant auf [001]-orientierten Silizium-Substraten in der Nukleationsphase. Anschließend wird über die mikrostrukturellen Entwicklungen der Diamantkörner in der Wachstumsphase berichtet. Diese betreffen insbesondere das selektive Wachstum von {111}-Facetten der Diamantkristallite, Experimente zum Ionen-unterstützten Wachstum und den Einfluß von Bor in der Gasphase auf die Orientierung von Korngrenzen an der Wachstumsoberfläche der Diamantfilme. Die Verwendung von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten zwischen Silizium-Substrat und Diamantfilm bei der Deposition von Diamant sowie die Struktur von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Silizium-Übergittern wird im Kapitel 4.1.3 behandelt. Überwiegend werden im folgenden Ergebnisse vorgestellt, wie sie durch Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop, der konventionellen Transmissionselektronenmikroskopie und der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie ermittelt wurden. Die Ergebnisse detaillierter Untersuchungen der Grenzflächen und der Korngrenzen mittels der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie werden in den Kapiteln 4.2, 4.2.2 und 4.3 vorgestellt.

4.1.1 Nukleationsphase

Während der Nukleationsphase liegt eine Gleich- (*dc-bias*) oder eine Wechselspannung (*ac-bias*) zwischen dem Substrat und dem Plasma an. Beim Anlegen einer Gleichspannung werden insbesondere C_xH_y -Ionen auf das Substrat hin beschleunigt, beim Anlegen einer Wechselspannung sind zusätzlich noch die auf das Substrat beschleunigten Elektronen zu berücksichtigen. Durch Anlegen dieser Spannungen ist es möglich, stabile sp^3 -Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen in der Substratoberfläche zu induzieren, ohne die Oberfläche vorher mechanisch zu behandeln, wie dies z.B. durch mechanisches Aufrauen der Oberfläche mit Diamant-

paste möglich wäre. Die Nukleationsphase dauert ca. 15 min an. In dieser Zeit wird die überwiegende Anzahl der Diamantkristallite, allerdings unterschiedlicher kristallographischer Orientierungen, nukleiert. Der Nukleationsprozeß wird durch eine Vielzahl von physikalischen Parametern, wie z.B. der Temperatur der Substratoberfläche, dem Methan-zu-Wasserstoff-Verhältnis oder der Amplitude der Biasspannung beeinflusst.

Zunächst wird über die zeitliche Entwicklung der Mikrostruktur in der Nukleationsphase berichtet. Es wurden Proben aus verschiedenen Stadien der Nukleationsphase mittels konventioneller und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert. Im Anschluß wird der Einfluß der Temperatur in der Nukleationsphase auf die Morphologie und Dichte der Diamantkörner untersucht. Hierzu wurden die Diamantschichten noch eine Stunde in der Wachstumsphase unter identischen Bedingungen prozessiert, die Auswertung der Dichte der Diamantkörner erfolgte dann an Oberflächen-Aufnahmen mittels der Rasterelektronenmikroskopie.

Zeitliche Entwicklung der Mikrostruktur

Unter optimierten Depositionsbedingungen wurde die Mikrostruktur in der Nukleationsphase mit der konventionellen und der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Dabei wurde eine Probe nach einer Nukleationszeit von 4 min (D626), eine Probe nach einer Nukleationszeit von 11 min (D628 und D629) und eine Probe nach einer Nukleationszeit von 15 min und darauffolgender Wachstumszeit von einer Stunde (D619) charakterisiert. Abgesehen von unterschiedlichen Depositionsdauern, sind diese Proben dem gleichem Depositionsprozeß ausgesetzt gewesen.

Abbildung 4.1 zeigt die hochauflösende Gitterabbildung einer (110)-orientierten Querschnittsprobe, die nur in den ersten 4 min der Nukleationsphase prozessiert wurde. In der Übersichtsabbildung 4.1(a) ist die Bildung von facettierten Silizium-Inseln auf dem Silizium-Substrat zu erkennen. Die Silizium-Inseln sind parallel zu den {111}-Netzebenen facettiert, ihre Höhe beträgt 10 bis 15 nm. Es hat sich ein Kristallbereich gebildet, der in einer Zwillingsbeziehung zur Silizium-Matrix orientiert ist. Die Zwillingskorngrenzen im Silizium sind in Abb. 4.1(a) markiert (T). Das Silizium ist mit einer ca. 5 nm dicken Schicht aus β -Siliziumkarbid (SiC) bedeckt. Abbildung 4.1(b) zeigt die zu den {111}-Netzebenen parallel verlaufenden Grenzflächen zwischen der Silizium-Insel und der Siliziumkarbid-Deckschicht. Die Zwillingskorngrenze im Silizium auf der ($\bar{1}11$)-Netzebene hat sich bei der Epitaxie im β -Siliziumkarbid fortgesetzt. Die entsprechende Zwillingskorngrenze im Siliziumkarbid ist mit einem Pfeil markiert.

Abbildung 4.2 zeigt die Oberflächenmorphologie einer (001)-orientierten Aufsichtsprobe, die 11 min in der Nukleationszeit prozessiert wurde. Um die Morphologie herauszustellen, entstand diese Aufnahme mit einer unterfokussierten Anregung der Objektivlinse. An der Oberfläche haben sich prismenförmige Inseln bzw. Aufrauhungen mit lateralen Ausdehnungen von ca. 20 nm \times 5 nm ausgebildet. Die Längsrichtung dieser prismenförmigen Inseln ist vorzugsweise parallel zu den ($\bar{1}10$)- oder (110)-Netzebenen ausgerichtet.

Abbildung 4.3 zeigt eine Dunkelfeldabbildung solch einer Aufsichtsprobe. Die Probe ist in der [001]-Zonenachse orientiert. Das eingefügte Elektronen-Beugungsbild zeigt die hellen Beugungsreflexe der {220}- und der {040}-Netzebenen der Silizium-Matrix sowie die Zu-

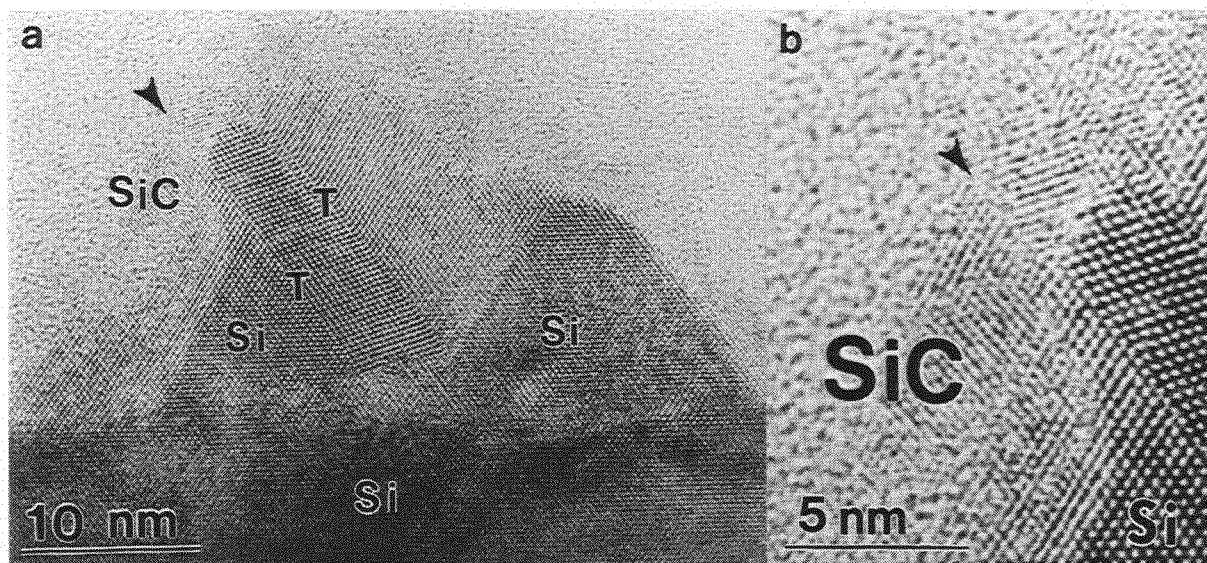


Abbildung 4.1: Querschnittssprobe nach 4 min Nukleationszeit. (a) Facettierte Silizium-Inseln mit Mikrozwillingen (T) im Silizium auf den $\{111\}$ -Netzebenen. Die Silizium-Oberfläche ist mit kleinen β -Siliziumkarbid-Nanokristalliten bedeckt. (b) $\{111\}$ -orientierte β -Siliziumkarbid-Silizium-Grenzflächen. Die Zwillingskorngrenze im Siliziumkarbid (Pfeil) ist im direkten Kontakt zur Zwillingskorngrenze der Silizium-Insel. HRTEM-Aufnahmen in der $[110]$ -Zonenachse; Probe D626.

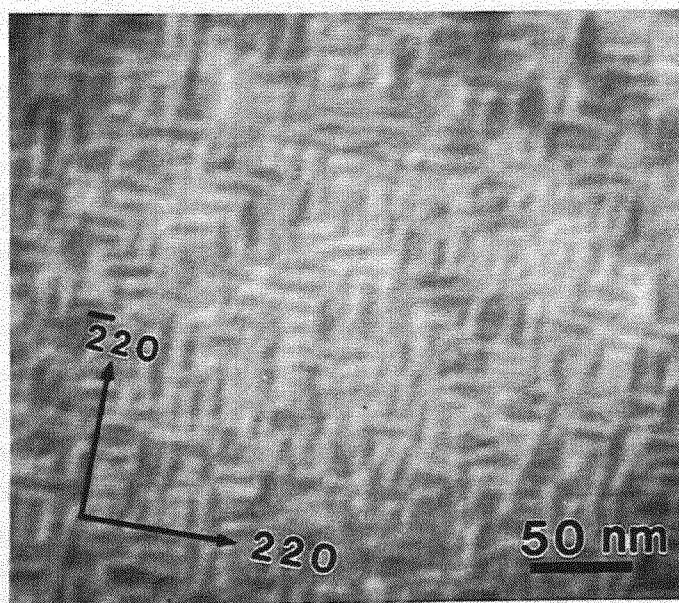


Abbildung 4.2: Aufsichtssprobe nach 11 min Nukleationszeit. Prismenförmig angeordnete Kontraste entlang der Normalen der $(\bar{1}10)$ - und der (110) -Netzebenen. Unterfokussierte TEM-Hellfeldaufnahme nahe der $[001]$ -Zonenachse; Probe D628.

satzreflexe vom Siliziumkarbid, deren Reflexpositionen aufgrund des etwas kleineren Gitterparameters vom Siliziumkarbid im Vergleich zum Silizium im Beugungsbild weiter vom

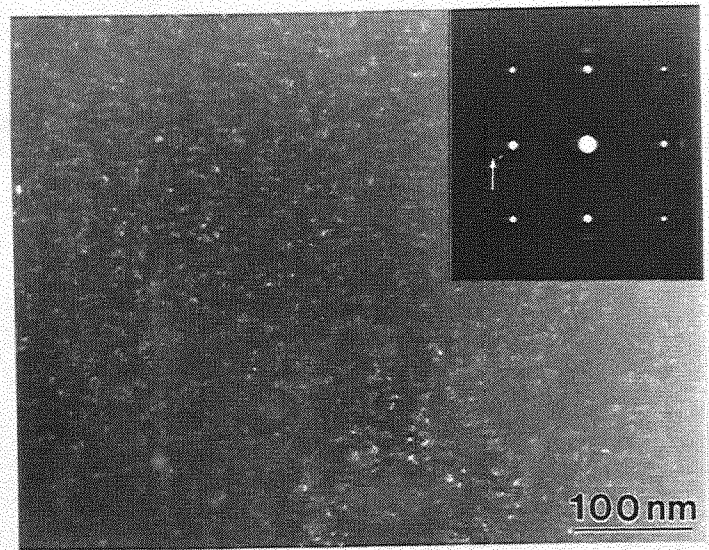


Abbildung 4.3: Aufsichtspröbe nach 11 min Nukleationszeit. Dunkelfeldabbildung mit dem $(0\bar{2}0)$ -Reflex des Siliziumkarbidgitters (Pfeil im Beugungsbild) in der $[001]$ -Zonenachse. Helle Bereiche in der Dunkelfeldabbildung weisen auf nahezu epitaktisch orientierte β -Siliziumkarbid-Nanokristallite hin; Probe D628.

Nullstrahl entfernt sind. Der Pfeil markiert den $(0\bar{2}0)$ -Reflex des Siliziumkarbidgitters, der zur Dunkelfeldabbildung herangezogen wurde. Dabei wurde die Objektivblende symmetrisch um diesen $(0\bar{2}0)$ -Reflex des Siliziumkarbidgitters positioniert. Beugungsreflexe des Siliziumkarbidgitters nehmen halbmondförmige Positionen um die Lagen der Beugungsreflexe des Siliziumgitters an. Detaillierte Analysen von Beugungsaufnahmen in der $[001]$ - und in der $[110]$ -Zonenachse haben ergeben, daß die Orientierung einer Vielzahl von Siliziumkarbid-Nanokristalliten innerhalb eines Winkelbereiches von bis zu $\pm 9^\circ$ mit der Orientierung des Silizium-Substrates übereinstimmt. Helle Bereiche in der Dunkelfeldabbildung entstehen durch diejenigen Siliziumkarbid-Nanokristallite, deren Beugungsreflexe in die Objektivblende gestreut haben. Auch in der Dunkelfeldabbildung deuten helle prismenförmige Kontraste von ca. $20 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ Größe auf eine bevorzugte Bildung von Siliziumkarbid mit der in Abb. 4.2 beobachteten Oberflächenmorphologie hin.

Abbildung 4.4 zeigt die hochauflösende Gitterabbildung eines Siliziumgitters in der $[001]$ -Zonenachse. In der $[001]$ -Zonenachse bilden die beiden senkrecht zueinander orientierten $(\bar{2}20)$ - und (220) -Netzebenen ein Rechteckgitter der abgebildeten Atomsäulen. Der Abstand der $\{220\}$ -Netzebenen des Siliziumgitters beträgt $0,192 \text{ nm}$. Diesem Gitterkontrast ist in der Bildmitte ein Moiré-Kontrast überlagert. Aus dem periodischen Abstand der Intensitätsminima sowie deren Lage in bezug zum Siliziumgitter wird auf eine β -Siliziumkarbid-Ausscheidung geschlossen. Diese ist um die $[001]$ -Zonenachse um ca. 6° bezüglich des Siliziumgitters rotiert, die laterale Ausdehnung der Siliziumkarbid-Ausscheidung beträgt 6 nm .

Die typisch komplexe Struktur an der Grenzfläche zwischen den Siliziumkarbid-Nanokristalliten und dem Silizium-Substrat ist der hochauflösenden Gitterabbildung in Abb. 4.5 zu entnehmen. An der Grenzfläche zum Silizium-Substrat terminieren $\{111\}$ -Netzebenen der Siliziumkarbid-Nanokristallite (Pfeile). Im linken Bildbereich der Abb. 4.5(a) deutet der Kontrast der hochauflösenden Gitterabbildung auf amorphe Phasen an der Grenzfläche zum

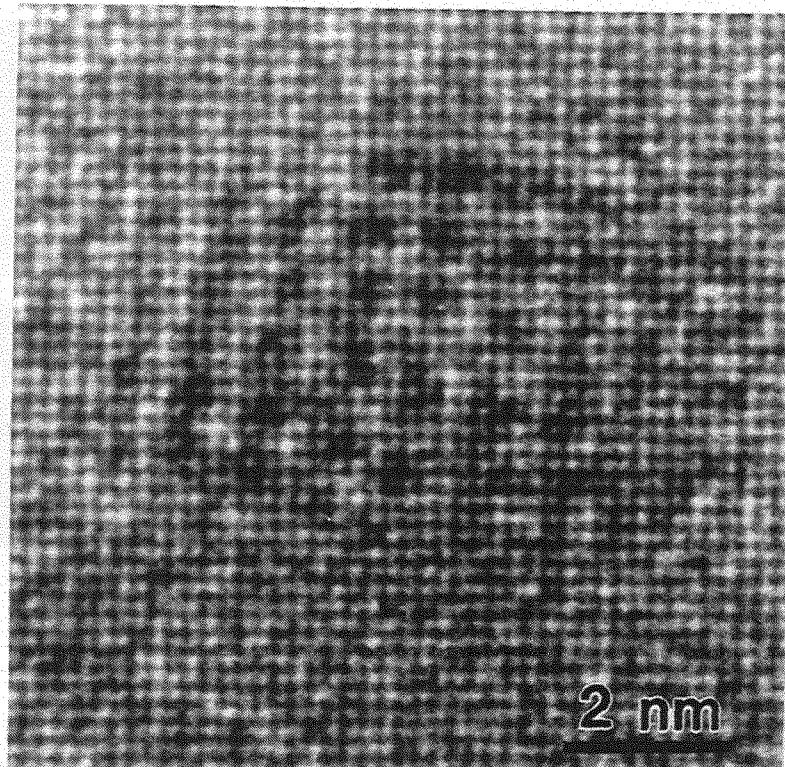


Abbildung 4.4: Aufsichtsprobe nach 11 min Nukleationszeit. Hochauflösende Gitterabbildung in der $[001]$ -Zonenachse zeigt das Siliziumgitter mit überlagertem Moiré-Kontrast in der Bildmitte; Probe D628.

Silizium-Substrat hin. Die beiden Siliziumkarbid-Nanokristallite (SiC1 und SiC2) sind in der gleichen $[110]$ -Zonenachse wie das Silizium-Substrat orientiert. Beide Kristallite sind um 7° um die $[110]$ -Zonenachse zueinander verkippt. Die Kleinwinkelkorngrenze kompensiert diese Verkipfung durch terminierende $(\bar{1}11)$ -Netzebenen (Pfeil). Im Kristallit SiC2 hat sich im Abstand von nur einigen Netzebenen von der Kleinwinkelkorngrenze eine Zwillingskorngrenze ausgebildet (weiße Pfeile). Das Feinbereichs-Beugungsbild der Siliziumkarbid-Silizium-Grenzfläche in Abb. 4.5(b) zeigt Zusatzreflexe der $\{111\}$ -Netzebenen der Siliziumkarbid-Nanokristallite in der $[110]$ -Zonenachse (Pfeile). Diese sind halbmondförmig um die $\{111\}$ -Beugungsreflexe der Silizium-Matrix angeordnet. Innerhalb dieser halbmondförmigen $\{111\}$ -Beugungsreflexe sind kleinere helle Beugungspunkte auszumachen, welche auf größere, unterschiedlich orientierte Siliziumkarbid-Nanokristallite hinweisen.

Nach einer Prozeßzeit von 11 min in der Nukleationsphase haben sich bereits Diamantkörner entwickelt. Die Höhe des Diamantkornes in Abb. 4.6 beträgt 15 nm. Die Diamantkorn-Oberfläche ist parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen facettiert. Im Diamantkorn haben sich Zwillingskorngrenzen (T) auf $\{111\}$ -Netzebenen ausgebildet. Das Diamantkorn ist noch keinen Spannungen durch das Zusammenwachsen mit anderen Diamantkörnern zum geschlossenen Film ausgesetzt. Der amorphe Kontrast oberhalb des Diamantkornes in Abb. 4.6 wird durch Elektronenbeugung am amorphen Kleber der Querschnittsprobe verursacht.

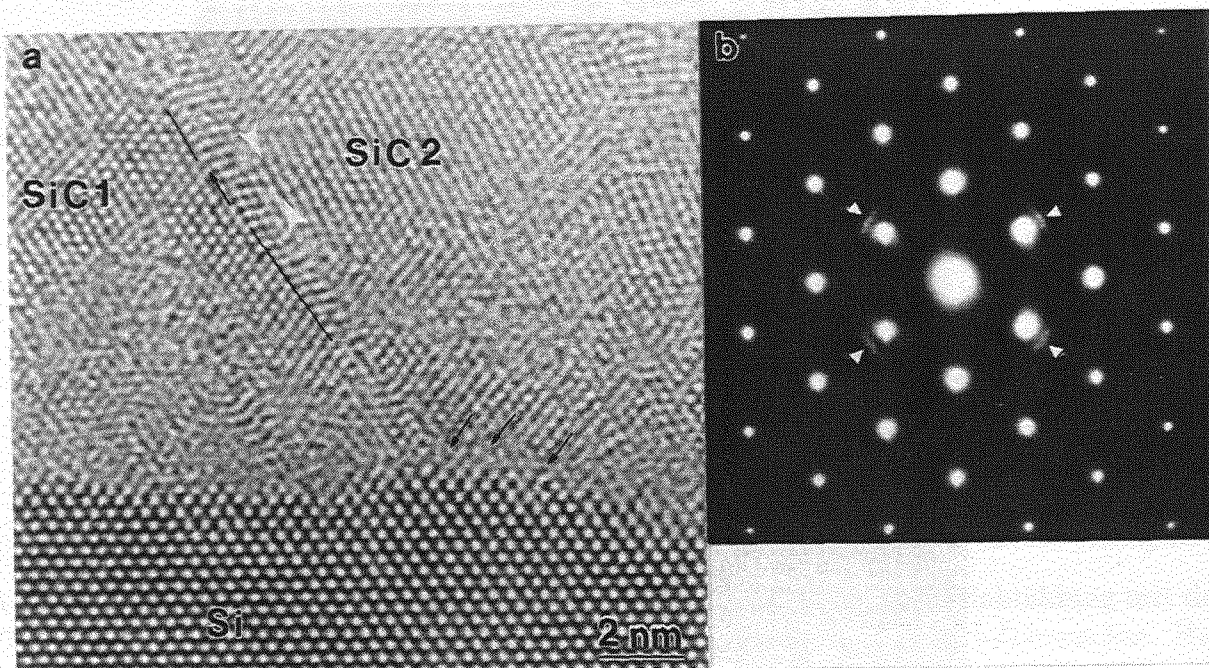


Abbildung 4.5: Querschnittsprobe nach 11 min Nukleationszeit. (a) Mißorientierung zwischen β -Siliziumkarbid-Nanokristalliten und Silizium-Substrat. Terminierende $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Netzebenen des Siliziumkarbidgitters an der Grenzfläche sowie eine terminierende $(\bar{1}11)$ -Netzebene in der Kleinwinkelkorngrenze zwischen beiden Siliziumkarbid-Nanokristalliten (SiC1 und SiC2) sind mit einem Pfeil markiert. Diese Kleinwinkelkorngrenze kompensiert einen Rotationswinkel beider Nanokristallite von 7° um die $[110]$ -Zonenachse. Hochauflösende Gitterabbildung in der $[110]$ -Zonenachse. (b) Feinbereichs-Beugungsbild der Siliziumkarbid-Silizium-Grenzfläche in der $[110]$ -Zonenachse. Die $\{111\}$ -Reflexe der Siliziumkarbid-Nanokristallite sind mit einem Pfeil markiert; Probe D628.

Einfluß der Temperatur in der Nukleationsphase

Unter ansonsten gleichbleibenden Depositionsparametern (Biasspannung, Gasflüsse, Mikrowellenstrahlung) wurde die Depositionstemperatur durch Änderung der Position des Substrates in bezug zum Plasma variiert. Mit dieser Versuchsserie wurde die Keimbildung von Diamant bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Als Nukleationstemperatur wird die gemessene Substrattemperatur in der Nukleationszeit bezeichnet, wie sie mit einem Thermoelement von der Rückseite des Substrates bestimmt wurde. In der im folgenden vorgestellten Probenserie wurde Diamant bei Temperaturen von 812°C , 860°C und 867°C für jeweils 15 min bekeimt. Die darauffolgende Wachstumsphase wurde für alle Proben eine Stunde bei einer Wachstumstemperatur von 795°C durchgeführt. Nach dieser Wachstumszeit wurden die Proben mit der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Abbildung 4.7 zeigt die Oberflächenmorphologie der Diamantkörner für die entsprechenden Nukleationstemperaturen. Für die Nukleationstemperatur von 867°C wurden zwei Proben charakterisiert. Bei der Probe D420 wurde die Wachstumsphase nach einer Stunde und bei der Probe D419 nach fünfzehn Stunden beendet.

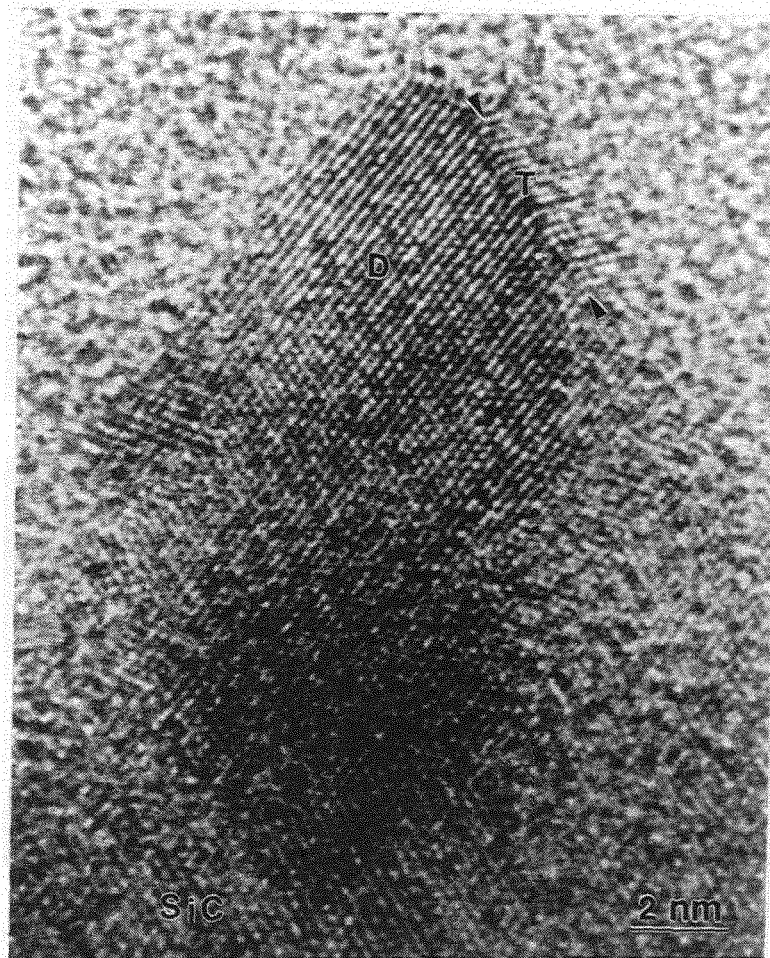


Abbildung 4.6: Querschnittsprobe nach 11 min Nukleationszeit. Epitaktisch orientiertes Diamantkorn auf einer β -Siliziumkarbid Zwischenschicht. Das Diamantkorn mit Zwillingskorngrenzen (T) ist parallel zu den {111}-Netzebenen facettiert. Hochauflösende Gitterabbildung in der [001]-Zonenachse; Probe D628.

Die Dichte der Diamantkörner aus der Abb. 4.7 ist im Diagramm 4.8 aufgetragen. Es ist die Dichte der Diamantkörner mit Flächen größer als $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ graphisch dargestellt, wobei nach dem Orientierungsgrad der Oberflächenfacetten unterschieden wird. Dies führt zur Angabe der Dichte insgesamt, der Dichte texturierter und orientierter Diamantkörner. Die oberste Kurve kennzeichnet die Dichte an Diamantkörnern, welche nach einer Stunde Wachstumszeit eine Fläche größer als ca. $300 \times 300 \text{ nm}^2$ einnehmen. Diese Dichtewerte betragen für die untersuchten Proben ca. $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Unterschiede in der Dichte treten erst bei der Zählung texturierter Diamantkörner auf, die eine rechteckige $\langle 100 \rangle$ -orientierte Oberflächenfacette zeigen. Die Dichte an Diamantkörnern, deren kristallographische Orientierung Verdrehungswinkel um die [001]-Zonenachse kleiner als $\pm 5^\circ$ aufweisen, ist in der untersten Kurve aufgetragen. Die größte Dichte von ca. $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ an nahezu orientierten Diamantkörnern wird bei einer Nukleationstemperatur von ca. 867°C erreicht. Die kleinste Dichte von $8 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ wird bei der Probe D418 mit einer Nukleationstemperatur von 860°C ermittelt. Ziel der Herstellung von Diamant als Basismaterial für elektronische Bauelemente ist ein hoher Anteil an $\langle 100 \rangle$ -orientierten Diamantkörnern.

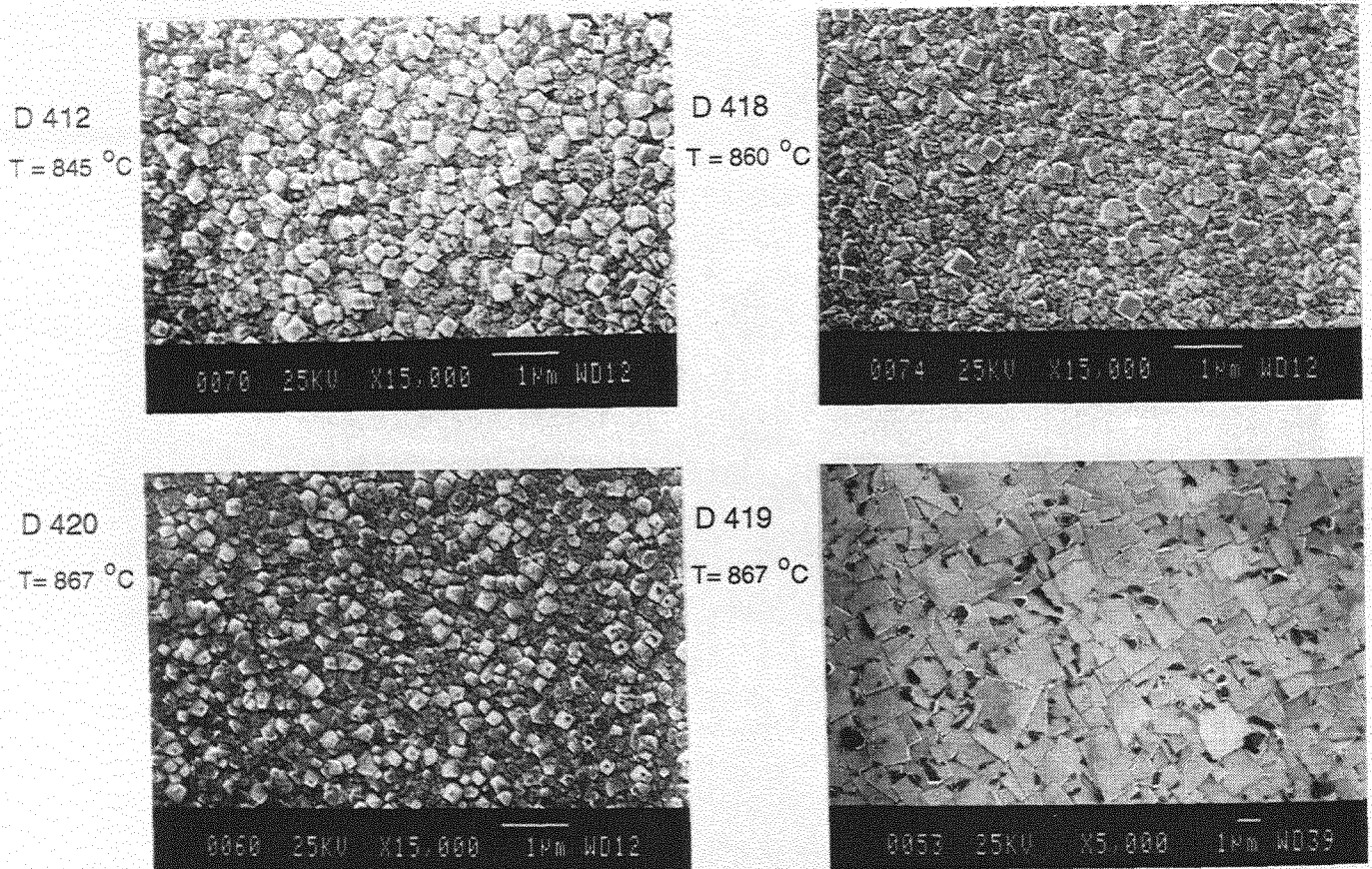


Abbildung 4.7: Morphologie von Diamantkörnern verschiedener Nukleationstemperaturen von $T = 812^\circ\text{C}$, $T = 860^\circ\text{C}$ und $T = 867^\circ\text{C}$ nach einer Stunde Wachstum bei 795°C . Zusätzlich ist die Oberflächenmorphologie der Probe D419 gezeigt, die unter gleichen Bedingungen wie Probe D420, nur mit der längeren Wachstumszeit von 15 Stunden deponiert wurde. Abbildung mit Sekundärelektronen im Rasterelektronenmikroskop.

Bei relativ niedrigen Temperaturen in der Nukleationsphase von z.B. 812°C ist die Dichte an Diamantkörnern zwar ungefähr gleich, die Diamantkörner sind aber im Durchschnitt kleiner und weisen größere Verdrehungswinkel in bezug zur Substrat-Orientierung auf. Durch weitere Versuche der Kooperationspartner der Daimler-Benz AG in Ulm stellte sich für diese Depositionsbedingungen ein Intervall optimaler Temperaturen in der Nukleationsphase zwischen 865°C und 875°C heraus, in dem die größten Dichten an orientierten Diamantkörnern nachgewiesen werden konnten. Auf Elektronenbeugungsaufnahmen von einzelnen Diamantkörnern solcher unter optimierten Bedingungen deponierten Schichten, ist bereits bei Filmen aus der frühen Wachstumsphase (eine Stunde) teilweise eine epitaktische Orientierungsbeziehung zum Silizium-Substrat zu erkennen.

Abbildung 4.9 zeigt die Oberflächenmorphologie eines Diamantfilmes nach einer Stunde Wachstum unter optimierten Bedingungen auf einem β -Siliziumkarbid-Substrat. Rechteckige Facetten deuten auf (001)-orientierte Oberflächenfacetten hin. Die Dichte an nahezu orientierten Diamantkörnern (Winkelabweichungen $< 5^\circ$ in Abb. 4.9) und einer Mindestgröße von $300\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ beträgt $1,5 \cdot 10^8\text{ cm}^{-2}$. Diese Dichte ist vergleichbar mit der höchsten

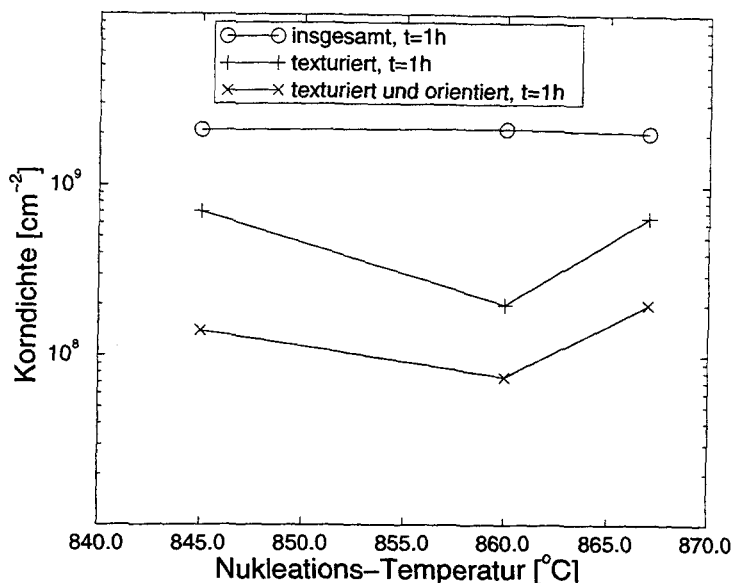


Abbildung 4.8: Dichte der Diamantkörner insgesamt (\circ), an texturierten Körnern (+) und an texturierten, orientierten Körnern (\times) nach einer Stunde Wachstum für Nukleations-temperaturen von 845 °C, 860 °C und 867 °C. Auswertung der Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen.

Dichte an orientierten Diamantkörnern nach Deposition von Diamant auf Silizium-Substraten (Abb. 4.7 Probe D420).

4.1.2 Wachstumsphase

Während der Wachstumsphase liegt in der Regel keine Biasspannung zwischen dem Plasma und dem Substrat an. Die Gasflüsse des Trägergases Wasserstoff sowie die Gasflüsse von Methan, Stickstoff und Sauerstoff sind konstant. Bei einer bestimmten Wachstumstemperatur kann durch das Einstellen des Methan-zu-Wasserstoff-Verhältnisses im Plasma das Wachstum bestimmter Facetten des Diamantkornes beschleunigt und damit die Bildung der Wachstumsoberflächen beeinflusst werden. Beimischungen von Sauerstoff dienen dem Ätzen von amorphen oder graphitischen Kohlenstoffphasen, die Beimischung von Stickstoff verringert das Ausmaß der sekundären Nukleation von Diamant sowie die Bildung von Zwillingskorngrenzen im Diamant.

Dieser Abschnitt beginnt mit einer Analyse von Oberflächenmorphologien von Diamantfilmen, die unter nominell gleichen Parametern nur unterschiedlichen Depositionszeiten ausgesetzt waren. Es wird der Effekt des selektiven Wachstums vorgestellt, bei dem durch das Einstellen der Gasflüsse die Wachstumsrate bestimmter Facetten erhöht bzw. verringert wird. Es folgen Resultate von Experimenten, bei denen in der Wachstumsphase wie auch in der Nukleationsphase eine Biasspannung zwischen Plasma und Substrat angelegt wurde. Der Abschnitt endet

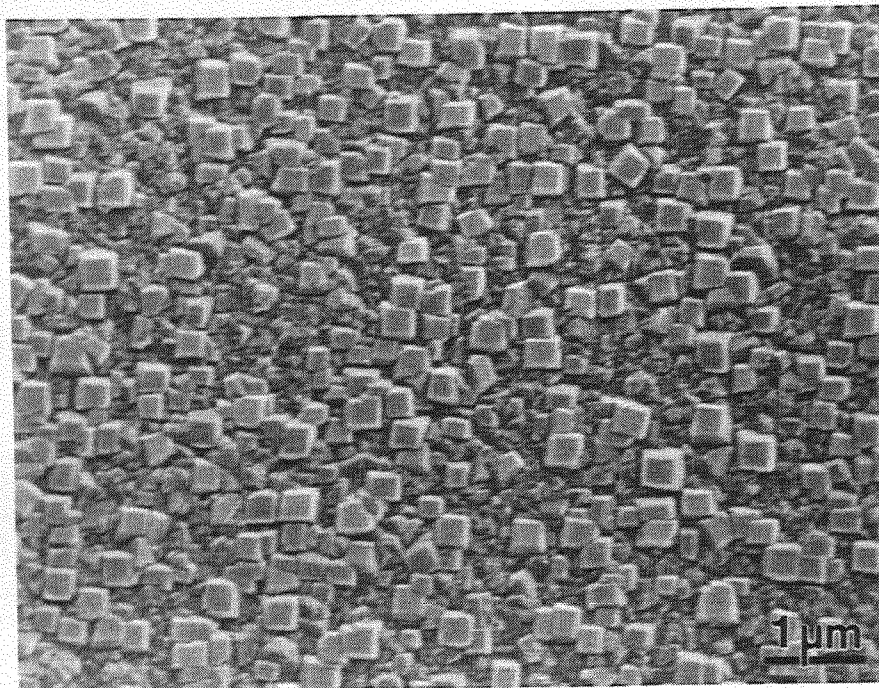


Abbildung 4.9: Morphologie von Diamantkörnern nach einer Stunde Wachstum auf einem β -Siliziumkarbid-Substrat. Abbildung mit Sekundärelektronen im Rasterelektronenmikroskop; Probe 657.

mit Ergebnissen von Untersuchungen zur Auswirkung der Diamantdeposition unter Zugabe von Bor in die Gasphase auf die Orientierung von Korngrenzen in Diamantfilmen.

Selektives Wachstum

Grundlage für das *selektive Wachstum* von nahezu epitaktisch orientierten Diamantkörnern im Vergleich zu mißorientierten Körnern sind unterschiedliche Wachstumsraten verschieden orientierter Facetten. Die Ausprägung der (001)- und der {111}-orientierten Facetten ist in den Abbildungen 4.10 und 4.11 aufgezeigt. Die Morphologie einzelner Diamantkörner ist in Abb. 4.10 dargestellt. Diese Aufnahmen wurden am Rande des beschichteten Bereiches eines Diamantfilmes angefertigt, also nicht in der unter optimierten Bedingungen gewachsenen Region der Diamantschicht. Die Größe der Diamantkörner variiert zwischen $0,6\ \mu\text{m}$ und $1,8\ \mu\text{m}$ (Abb. 4.10(a)). Die Diamantkörner sind facettiert. Rechteckige Facetten deuten auf {100}-orientierte, und nahezu dreieckige Facetten deuten auf {111}-orientierte Wachstumsoberflächen hin. Die Morphologie einer Vielzahl von Diamantkörnern kann durch einen Kubo-Oktaeder beschrieben werden, wobei sich auf den {111}-Netzebenen oft Zwillingskorngrenzen bilden. Die Facetten der Diamantkörner aus Abb. 4.10(a) sind in Abb. 4.10(b) vergrößert herausgestellt. Mit (A) ist eine rechteckige {100}-Facette eines Diamantkornes markiert. Die Bildung von mehreren Zwillingskorngrenzen kann zur Bildung von Mikrokratern führen, z.B. beim Zusammentreffen von fünf {111}-orientierten Oberflächenfacetten (B). Eine Nut zwischen zwei {111}-orientierten Facetten ist mit (C) markiert. Abbildung 4.10(c) zeigt eine Übersichtsaufnahme aus einem Probengebiet, in dem die Diamantkörner einen schon fast

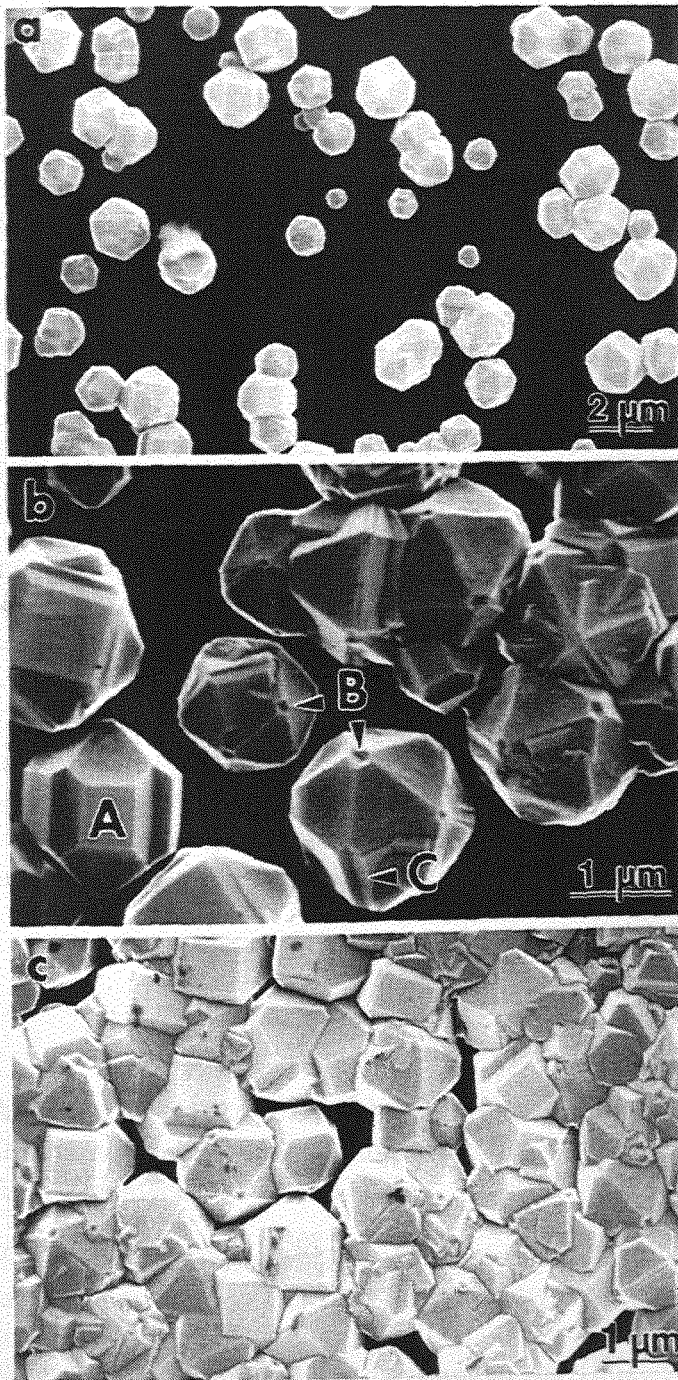


Abbildung 4.10: Morphologie von Diamantkörnern am Rande des beschichteten Bereiches. (a) Übersichtsaufnahme mit Diamantkörnern unterschiedlicher Größe. (b) Diamantkörner zeigen ausgeprägte {100}-Facetten (A), Mikrokrater beim Zusammentreffen von fünf {111}-orientierten Facetten (B) und Nuten zwischen zwei {111}-orientierten Facetten (C). (c) Oberflächenmorphologie einer fast vollständig bedeckten Region mit rechteckigen, (001)-orientierten Oberflächenfacetten. Abbildung mit Sekundärelektronen im Rasterelektronenmikroskop; Probe IST523.

vollständig geschlossenen Film auf dem Silizium-Substrat bilden. Die in dieser Aufnahme zu beobachtenden, rechteckigen {100}-orientierten Facetten der Diamantkristallite bilden die Grundlage des späteren <100>-texturierten Diamantfilmes, wie er durch gezieltes Optimieren der Parameter in der Wachstumsphase erreicht werden soll.

Die Oberflächenmorphologie von Diamantfilmen, die unter optimierten Bedingungen deponiert wurden, ist in Abb. 4.11 gezeigt. Alle drei Aufnahmen wurden nahe der Mitte des beschichteten Bereiches im Gebiet höchster Dichte an orientierten Diamantkörnern angefertigt. Die drei Diamantschichten wurden unter gleichbleibenden Depositionsbedingungen während

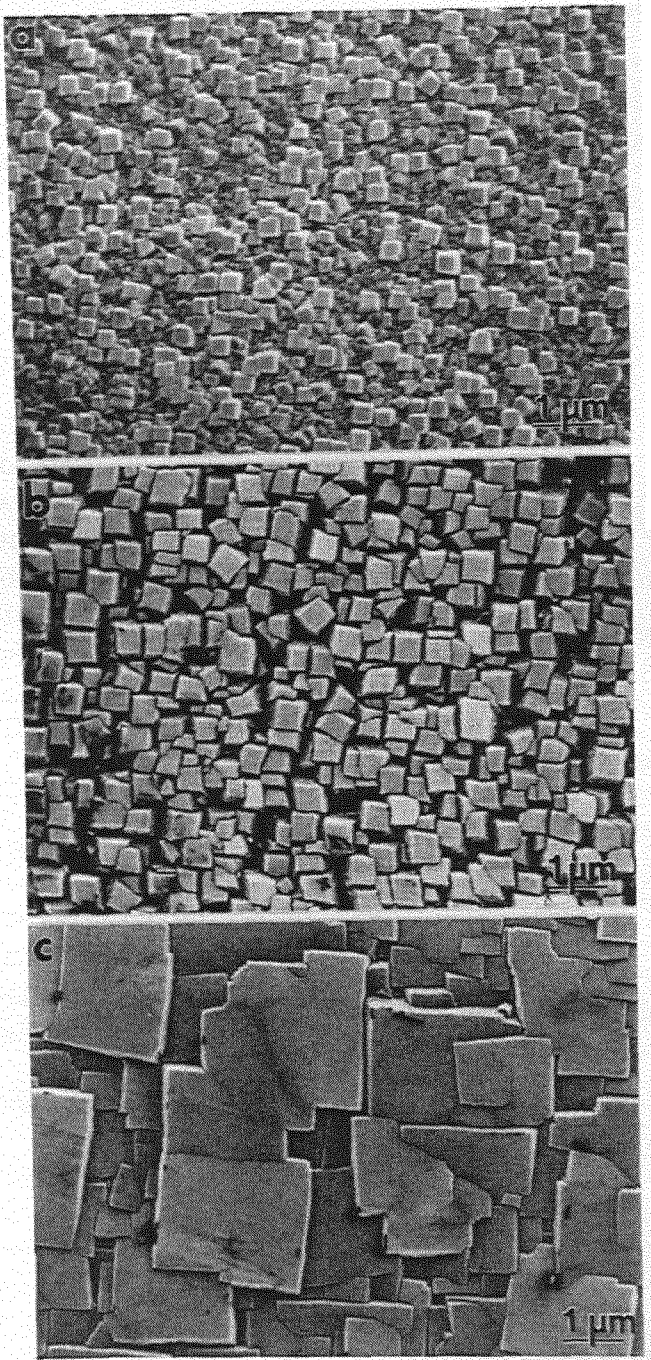


Abbildung 4.11: Morphologie von Diamantkörnern in der Wachstumsphase. (a) Eine Stunde Wachstum (Probe D619), (b) vier Stunden Wachstum (Probe D630) und (c) fünfzehn Stunden Wachstum (Probe D620) unter gleichen Depositionsbedingungen. Abbildung mit Sekundärelektronen im Rasterelektronenmikroskop.

der Nukleationsphase und während der Wachstumsphase prozessiert und unterscheiden sich nur durch unterschiedlich lange Prozeßzeiten von einer, vier und fünfzehn Stunden in der Wachstumsphase. Abbildung 4.11(a) zeigt die Oberflächenmorphologie einer Diamantschicht nach einer Stunde Wachstum. Deutlich sind die (001)-orientierten Oberflächenfacetten bei den größeren Diamantkörnern zu erkennen. Diese Körner haben in dieser Aufsichtsaufnahme laterale Ausdehnungen an der Oberfläche von etwa $300\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ und eine Dicke von ca. 500 nm . Die Schichtdicke wurde aus TEM-Aufnahmen von Querschnittsproben dieser Probenserie (D619, D630 und D620) bestimmt. Nach einer Wachstumszeit von vier Stunden haben sich die (001)-Oberflächenfacetten bereits vergrößert (Abb. 4.11(b)). Die entspre-

chende Schichtdicke beträgt $2,8\ \mu\text{m}$. Die Diamantkörner in Abb. 4.11(c) sind durch einen fünfzehn Stunden andauernden Wachstumsprozeß entstanden. Die (001)-orientierten Facetten bedecken die Filmoberfläche. Die laterale Ausdehnung einzelner Oberflächenfacetten beträgt ca. $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ bei einer Schichtdicke von $12,5\ \mu\text{m}$. Im Vergleich zu den Frühstadien der Wachstumsphase in der Abb. 4.11(a) haben sich die (001)-Oberflächenfacetten deutlich vergrößert, ihre Dichte ist aber reduziert worden. Diamantkristallite mit hoher kristallographischer Mißorientierung, wie sie noch in Abb. 4.11(a) vorhanden sind, werden im Laufe des Wachstums von nahezu epitaktisch orientierten Diamantkörnern mit ausgeprägten (001)-Facetten überwachsen (Abb. 4.11(c)).

Die Übersichtsaufnahme einer Querschnittsprobe in Abb. 4.12 weist bereits auf unterschiedliche Wachstumsraten der einzelnen Diamantkörner hin. Die Diamantkörner mit der größten

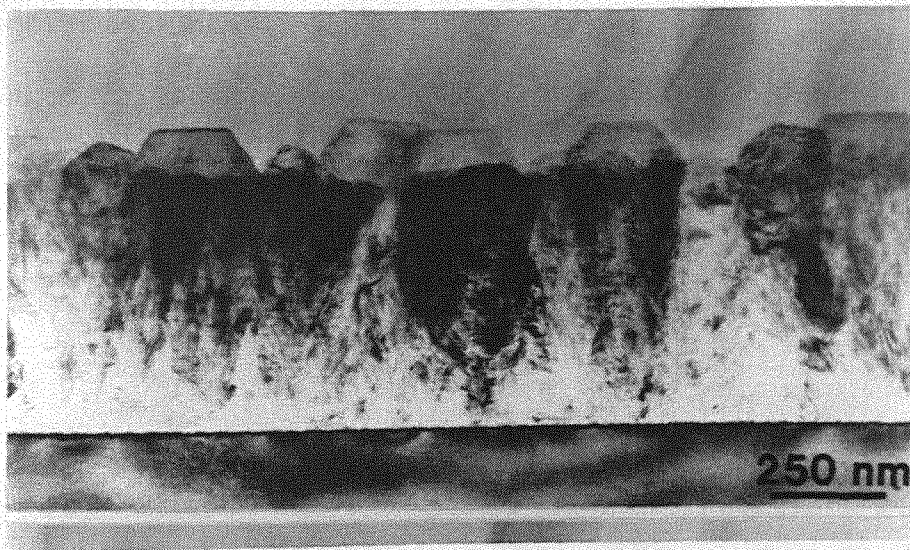


Abbildung 4.12: Übersichtsaufnahme einer Querschnittsprobe. Schnelles Wachstum von Diamantkörnern mit (001)-orientierten Oberflächenfacetten. TEM-Hellfeldaufnahme nahe der [110]-Zonenachse; Probe D420.

Höhe haben (001)-orientierte Wachstumsoberflächen. Bei einer Höhe der Diamantkörner von ca. $460\ \text{nm}$ können die (001)-orientierten Oberflächenfacetten Ausdehnungen bis zu $140\ \text{nm}$ erreichen. Seitlich werden die (001)-orientierten Oberflächenfacetten von $\{111\}$ -orientierten Facetten begrenzt. Leichte Neigungen der (001)-Oberflächenfacetten in bezug zur Diamant-Silizium-Grenzfläche resultieren von geringen Verkippungen um die [110]-Zonenachse, z.B. von 4° . Solche Verkippungen sind aus den Abbildungen der Oberfläche mittels der Rasterelektronenmikroskopie nicht zu entnehmen, da z.B. in Abb. 4.11(a) nur die Verdrehung um die Beobachtungsrichtung der [001]-Zonenachse direkt auffällt. Die Diamantkörner wachsen kolumnar von der Grenzfläche aus (Abb. 4.12). Beugungseffekte der einfallenden Elektronen an den kolumnar gewachsenen, nahezu epitaktisch orientierten Diamantkörnern, lassen diese Körner in Abb. 4.12 dunkel erscheinen. Der Anteil dieser (001)-orientierten Oberflächenfacetten der orientierten Diamantkörner nimmt mit der Depositionsdauer zu. Dadurch lagern sich Atome aus der Gasphase bevorzugt an nahezu epitaktisch orientierten Diamantkörnern an, welches zu einem Überwachsen von stark mißorientierten Diamantkörnern führt. Dieser durch Einstellen der entsprechenden Prozeßparameter erreichte Effekt wird als *selektives*

Wachstum bezeichnet.

Einfluß der Biasspannung auf das Wachstum

Um den Effekt der Biasspannung auf die Keimbildung von Diamant während des Wachstums zu untersuchen, wurde ein (001)-orientierter und ein (001)-texturierter Diamantfilm als Substrat verwendet und unter dem Einfluß einer Biasspannung deponiert (Proben IST488 und IST483). Die Oberflächenmorphologie des (001)-orientierten Diamant-Substrates ist vergleichbar mit der Morphologie des CVD-Diamantfilmes der Abb. 4.11(c). Die während der Wachstumsphase vorhandene Biasspannung führte bei beiden Proben zu einer Vielzahl an unterschiedlich orientierten, neu gebildeten Diamantkörnern und damit zu einem Verlust des Orientierungsgrades des Diamant-Substrates. Die Sekundärnukleation wirkt einer Entstehung glatter Oberflächen des Diamantfilmes entgegen.

In Abb. 4.13 wird die Oberflächenmorphologie eines Diamantfilmes gezeigt, der unter dem Einfluß einer Biasspannung während der Wachstumsphase auf einem (001)-texturierten CVD-Diamantfilm deponiert wurde. Nach der Deposition ist eine Vielzahl von kleinen, unterschied-

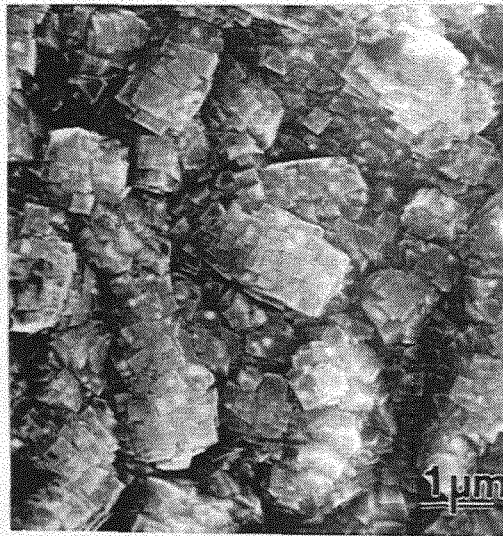


Abbildung 4.13: Sekundärnukleationen von Diamantkörnern infolge Wachstum unter dem Einfluß einer Biasspannung. Morphologie nach 24 Stunden Wachstum auf (001)-texturiertem Diamantfilm; Probe IST483. Abbildungen mit Sekundärelektronen im Rasterelektronenmikroskop.

lich orientierten Diamantkörnern nukleiert worden. Helle, über die Abb. 4.13 verteilte Punkte mit Ausdehnungen von ca. 100 nm deuten auf lokale, elektrische Aufladungen an der Probenoberfläche hin.

Einfluß der Bor-Dotierung auf die Orientierungen von Korngrenzen

Durch das in Kapitel 4.1.2 vorgestellte, selektive Wachstum lassen sich Diamantfilme mit relativ glatten Oberflächen erzielen, bei denen insbesondere die Mißorientierung der Dia-

mantkörner um die $[110]$ -Zonenachse reduziert werden kann. Zusätzlich können die Mißorientierungen von Diamantkörnern an der Oberfläche durch die Zugabe von Bor in das Methan-Wasserstoffplasma weiter verringert werden. Diese Erkenntnis wurde aus Untersuchungen an Diamantfilmen gewonnen, die zunächst in einem ersten Wachstumsprozeß ohne Bor-Zugabe bis zu einer Schichtdicke von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ gewachsen worden. Der anschließende, zweite Wachstumsprozeß wurde dann unter Bor-Zugabe im Plasma fortgesetzt. Die Mikrostruktur dieser Schichten wurde durch die konventionelle und hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie analysiert. Die kristallographischen Orientierungen der Diamantkörner an der Filmoberfläche wurden durch Messungen der Verkipfung von Oberflächenfacetten mit der Rasterkraftmikroskopie am Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik in Braunschweig ermittelt. Diese Ergebnisse werden im Kapitel 4.4.2 vorgestellt und in der Diskussion im Kapitel 5.4.4 mit in die Analyse einbezogen. Im folgenden werden die Ergebnisse der mikrostrukturellen Untersuchungen vorgestellt.

Abbildung 4.14 zeigt am Beispiel einer Querschnittsprobe zum einen das kolumnare Wachstum der einzelnen Diamantkörner und zum anderen die Auswirkungen einer Zugabe von Bor auf die Orientierung der Korngrenzen. Der Diamantfilm wurde zunächst unter Standardparametern bis zu einer Schichtdicke von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ gewachsen. Deutlich ist das kolumnare Wachstum mit

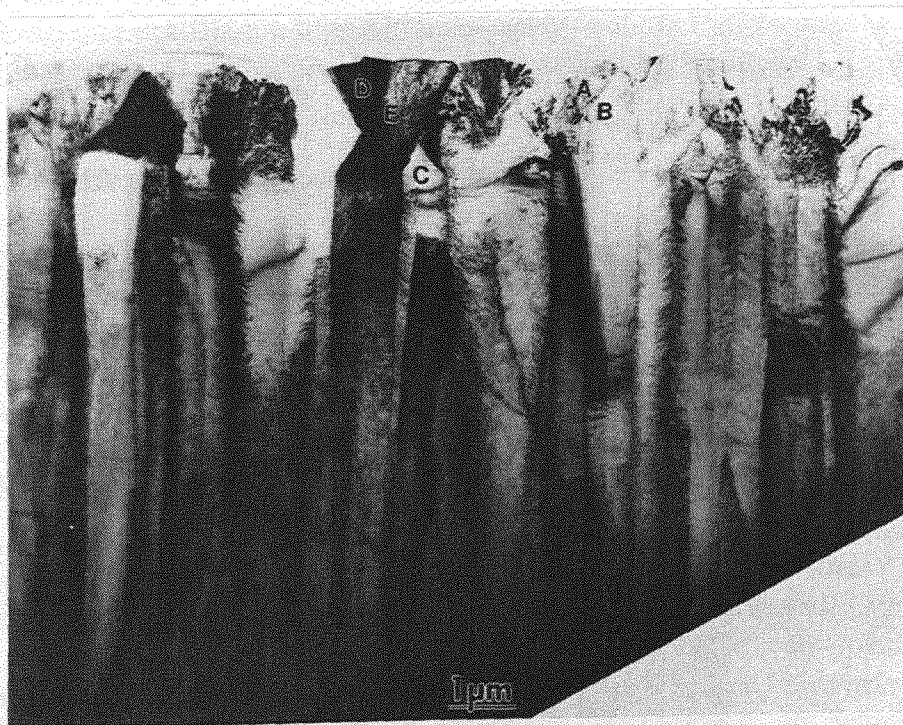


Abbildung 4.14: Querschnittsprobe einer Diamantschicht mit kolumnarer Kornmorphologie. Durch den Zusatz von Bor in der Gasphase ändern sich die Orientierungen der Korngrenzen (z.B. zwischen Korn A und Korn B) $1,2\text{ }\mu\text{m}$ unterhalb der Oberfläche. Die Änderungen der Korngrenzorientierung ist das Resultat des Überwachsens von Korn C durch seine Nachbarkörner. Der unterschiedliche Kontrast zwischen den Körnern D und E deutet auf unterschiedliche kristallographische Orientierungen hin. TEM-Hellfeldabbildung nahe der $[110]$ -Zonenachse; Probe ISTBor.

vertikal verlaufenden Korngrenzen zu erkennen. Die oberste Diamantschicht mit einer Dicke von $1,2\ \mu\text{m}$ ist unter Zugabe von Bor in das Methan-Wasserstoffplasma deponiert worden. Deutlich ist die Änderung der Orientierung der Korngrenzen, z.B. zwischen Korn A und Korn B in Abb. 4.14 im oberen Schichtbereich des Diamantfilmes zu erkennen. Dieser Bereich stimmt mit der unter Bor-Zugabe deponierten Diamantschicht überein. Durch die Änderung der Korngrenzenorientierung werden Diamantkörner überwachsen, es wird z.B. das Diamantkorn C von seinen benachbarten Diamantkörnern überwachsen. Der unterschiedliche Kontrast einzelner Diamantkörner deutet auf unterschiedliche kristallographische Orientierungen hin.

Im unter Bor-Zugabe gewachsenen Bereich des Diamantfilmes haben sich durch das Überwachsen von Diamantkörnern durch ihre geringer verkippten Nachbarkörner Kleinwinkelkorngrenzen gebildet. Im Gegensatz zu den vertikal verlaufenden Korngrenzen der kolumnar wachsenden Diamantkörner aus Abb. 4.14 entstehen bei dem hier vorgestellten Überwachsen Korngrenzen, die überwiegend Facetten parallel zu den (001)- oder {111}-Netzebenen bilden. Die in der [110]-Zonenachse beobachteten Kleinwinkelkorngrenzen zeigten Verkippfungswinkel kleiner als 6° . Detailliertere Beschreibungen der beobachteten Kleinwinkelkorngrenzen werden im Kapitel 4.3.4 gegeben.

Die entsprechende Aufsicht der Diamantfilm-Oberfläche der in Abb. 4.14 gezeigten Querschnittsprobe ist in der TEM-Hellfeldaufnahme in Abb. 4.15 zu sehen. Durch die Zugabe

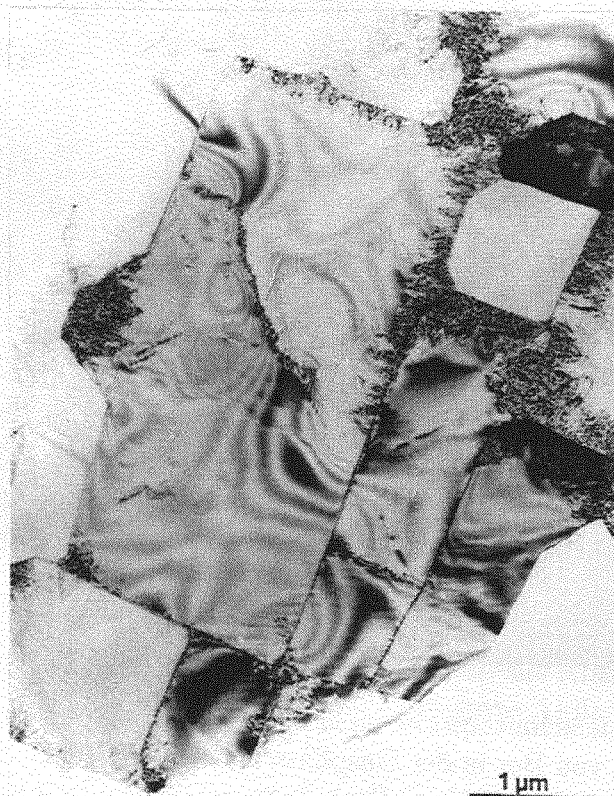


Abbildung 4.15: Oberflächenmorphologie einer unter Bor-Zugabe gewachsenen Diamantschicht. TEM-Hellfeldabbildung in der [001]-Zonenachse einer (001)-orientierten Aufsichtsprobe; Probe ISTBor.

von Bor in das Methan-Wasserstoffplasma haben sich Diamantkristalle mit etwa $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ großen, (001)-orientierten Oberflächenfacetten ausgebildet. Die Kanten dieser Facetten sind nahezu parallel zueinander ausgerichtet und deuten auf eine einheitliche Orientierung der Diamantkörner an der Oberfläche des Diamantfilmes hin. Zwischen den fast epitaktisch ausgerichteten Diamantkörnern an der Oberfläche bestehen Kleinwinkelkorngrenzen, wie Untersuchungen mittels der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie an solchen Diamantfilmen ergaben. Detaillierte Analysen werden im Kapitel 4.3.2 vorgestellt. Diese Diamantfilme haben bereits bei geringen Schichtdicken von ca. $10 - 12\text{ }\mu\text{m}$ glatte Oberflächen, wie sie für ein späteres Prozessieren zum mikroelektronischen Bauelement genutzt werden können.

4.1.3 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Schichten

In diesem Abschnitt wird zunächst über $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten berichtet, wie sie für die Diamantdeposition zur Verbesserung der Heteroepitaxie auf Silizium-Substraten von Interesse sind. Diese Pufferschichten wurden durch Molekularstrahlepitaxie auf (001)-orientierten Silizium-Substraten abgeschieden. Ein Aspekt der Untersuchungen betraf das Relaxationsverhalten der Pufferschichten bei größeren Schichtdicken von z.B. 200 nm und Kohlenstoffkonzentrationen bis zu 4% . Es wird im Kapitel 4.1.3 über die Struktur der Pufferschichten sowie die Auswirkung des Diamantdepositionsprozesses auf die Pufferschichten berichtet. Die Strukturen dünner $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Schichten werden im Anschluß im Kapitel 4.1.3 vorgestellt.

Pufferschichten für die Diamantdeposition

Durch die Deposition von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten mit der Molekularstrahlepitaxie gelingt es, ausgedehnte Pufferschichten hoher Schichtqualität mit Schichtdicken einiger hundert Nanometer und einem Kohlenstoffanteil von einigen Prozent herzustellen. Die Struktur der $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten wurde für verschiedene Kohlenstoffkonzentrationen bis zu $3,5\%$ untersucht. Zusätzlich wurde eine Probe untersucht, bei der zunächst eine dünne Kohlenstoffschicht von nominell $1,3$ Monolagen auf (001)-orientiertem Silizium-Substrat abgeschieden wurde. Hierauf wurde anschließend eine 70 nm dicke Silizium-Deckschicht deponiert.

Abbildung 4.16 zeigt am Beispiel einer Hellfeld-Abbildung einer Querschnittsprobe den Schichtaufbau einer Probe nach Diamantdeposition auf eine $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht mit einer Kohlenstoffkonzentration von $x = 1,4\%$. Im unteren Bildbereich ist das Silizium-Substrat abgebildet. An der Silizium-Silizium-Grenzfläche zwischen Substrat und einer dünnen Silizium-Deckschicht von 50 nm sind teilweise kleinere Ausscheidungen einiger Nanometer Ausdehnung zu erkennen, bei denen es sich vermutlich um Siliziumdioxid handelt. Im Schichtaufbau folgt eine ca. 200 nm dicke $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht. Die oberste Schicht wird durch den Diamantfilm gebildet.

Die Übersichtsaufnahme in Abb. 4.16 zeigt bereits, daß sich in der Pufferschicht Ausscheidungen gebildet haben. Es wird daher im folgenden untersucht, bis zu welchen Kohlenstoff-Konzentrationen sich die $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten durch Molekularstrahlepitaxie defektfrei deponieren lassen und welchen Einfluß die Diamantdeposition auf die Struktur der Pufferschichten ausübt.

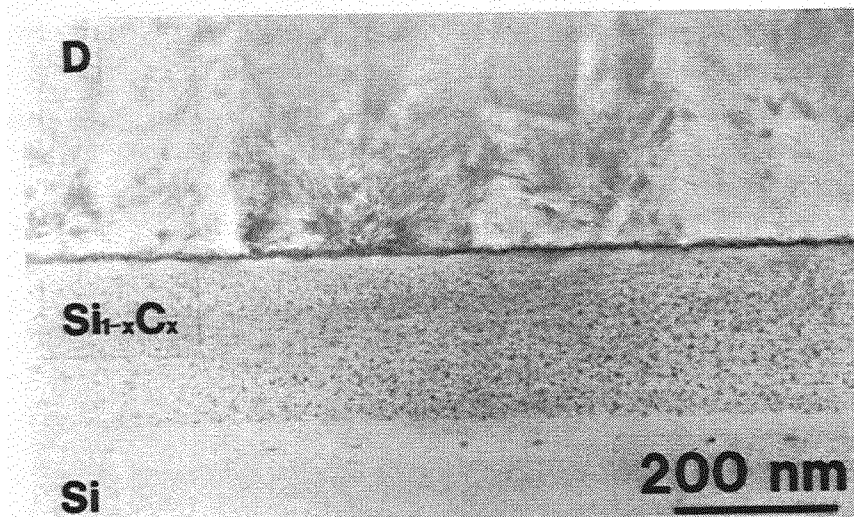


Abbildung 4.16: Schichtaufbau bei Verwendung von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten (hier $x = 1,4\%$) für die Diamantdeposition. TEM-Hellfeldaufnahme in der $[110]$ -Zonenachse; Probe D451.

Unter optimierten Bedingungen können $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten bei einer Dicke von 200 nm bis zu einer Konzentration von 1,4 % pseudomorph auf Silizium-Substraten deponiert werden. Solch eine Pufferschicht ist vor und nach der Diamantdeposition in Abb. 4.17 gezeigt. Nach der Molekularstrahlepitaxie der Pufferschicht, aber vor der Diamantdeposition, sind diese Schichten frei von ausgedehnten Defekten und weisen glatte Oberflächen auf (Abb. 4.17(a)). Die Schichtdicke der Pufferschicht beträgt 200 nm (Pfeil). Nach der Diamantdeposition sind bereits in der kinematischen Hellfeldaufnahme in Abb. 4.17(b) Ausscheidungen in der Pufferschicht als kleine dunkle Bereiche zu erkennen. Die gleiche Pufferschicht weist nun nur noch eine mittlere Schichtdicke von 177 nm auf. Außerdem ist die vorherige glatte Oberfläche der Pufferschicht nun als Grenzfläche zum Diamant aufgeraut. Die Amplitude der Aufrauung beträgt ca. 8 nm, d.h. durch den Diamant-Depositionsprozess sind 23 ± 4 nm von der Pufferschicht-Oberfläche abgetragen worden.

Die Bildung von β -Siliziumkarbid-Ausscheidungen erklärt die Abnahme an substitutionell eingebautem Kohlenstoff in der Pufferschicht infolge der Diamantdeposition, wie sie aus den Untersuchungen mittels der Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie abgeleitet werden (Anhang A). Abbildung 4.18 zeigt die hierbei gemessenen Intensitäten der Bragg-Reflexe der (004)-Netzebenen als Funktion des Winkels $\Delta\omega$. Dieser Winkel definiert in dem hier ausgeführten $(\omega - 2\vartheta)$ -Scan die Aufspaltung der Positionen der Bragg-Reflexe der (004)-Netzebenen der Pufferschicht in bezug zum Silizium-Substrat. Diese Intensitäten sind vor der Diamantdeposition, Abb. 4.18(a), und nach Deposition eines $3\text{ }\mu\text{m}$ dicken Diamantfilmes, Abb. 4.18(b), aufgetragen. Die Position der (004)-Silizium-Netzebenen ist per Definition bei $\Delta\omega = 0^\circ$. Vor der Diamantdeposition weist die Pufferschicht eine Verschiebung der Position des Bragg-Reflexes der (004)-Netzebenen von $\Delta\omega = 0,363^\circ$ auf. Aus den um diesen Reflex liegenden periodischen Oszillationen läßt sich die Gesamtschichtdicke der $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht von 200 nm ableiten. Nach der Diamantdeposition ist die Winkeldifferenz $\Delta\omega$ von $0,363^\circ$ auf $0,187^\circ$ reduziert. Die hieraus über das Vegardsche Gesetz (Anhang A.2) ermittelten Konzentrationen x_s an substitutionell gelöstem Kohlenstoff ergeben eine Reduktion von 1,4 % auf 0,7 % infolge der

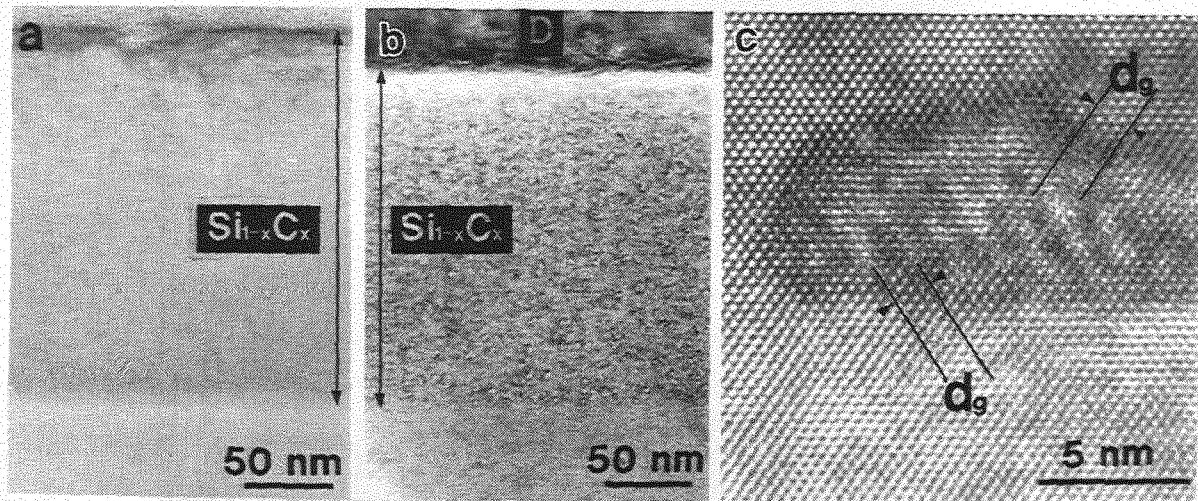


Abbildung 4.17: Struktur einer $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht ($x = 1,4\%$) vor und nach der Diamantdeposition. (a) Defektfreie $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht vor der Diamantdeposition; Probe B224. (b) β -Siliziumkarbid-Ausscheidungen (dunkle Bereiche) in der Pufferschicht nach der Diamantdeposition. Kinematische TEM-Hellfeldaufnahme nahe der $[110]$ -Zonenachse. (c) Moiré-Muster einer großen β -Siliziumkarbid-Ausscheidung aus Abb. (b). HRTEM-Aufnahme in der $[110]$ -Zonenachse; Probe D451.

Diamantdeposition.

Um den Abstand der Netzebenen der Pufferschicht in der Wachstumsebene mit der Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie zu bestimmen, wurden Messungen mit den schiefssymmetrischen Bragg-Reflexen der $\{115\}$ - und der $\{224\}$ -Netzebenen durchgeführt. Diese Messungen wurden an der Pufferschicht vor und nach der Diamantdeposition durchgeführt. Aus diesen Messungen folgt, daß die Netzebenenabstände der Pufferschicht in der (001) -orientierten Wachstumsebene mit denen des Silizium-Substrates übereinstimmen. Diese $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht ist daher tetragonal verzerrt.

Die Mikrostruktur einer $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht mit einer Kohlenstoffkonzentration von $x = 3,5\%$ ist in der Hellfeld-Aufnahme in Abb. 4.19 gezeigt. In der Übersichtsaufnahme dieser Pufferschicht, die keinem Depositionsprozeß von Diamant ausgesetzt wurde, sind die Zwillingskorngrenzen auf den $\{111\}$ -Netzebenen zu erkennen (*twin*, T). Die Projektion der $\{111\}$ -Netzebenen in der $[110]$ -Zonenachse führt zu Winkeln von $70,5^\circ$ zwischen den $(\bar{1}11)$ - und den $(1\bar{1}\bar{1})$ -Netzebenen. Dieser Winkel ist auch zwischen den verschiedenen Lamellen der Zwillingskorngrenzen in der Hellfeld-Abbildung zu messen. Wieder zu erkennen ist dieser Winkel auch in der Feinbereichs-Beugungsaufnahme der Pufferschicht in der $[110]$ -Zonenachse, die in der Abb. 4.19 eingefügt ist. Die Kristallbereiche, welche in einer Zwillings-Orientierung zur Pufferschicht-Matrix orientiert sind, führen zu Zusatzreflexen im Beugungsbild. Diese Zusatzreflexe sind um $70,5^\circ$ um die $[110]$ -Zonenachse in bezug zu den $\{111\}$ -Matrix Reflexen rotiert. Da Korngrenzen planare Kristallbaufehler sind, führen die Lamellen der Zwillingskorngrenzen zu dünnen Reflex-Streifen im Beugungsbild, die senkrecht zu den $\{111\}$ -Netzebenen verlaufen.

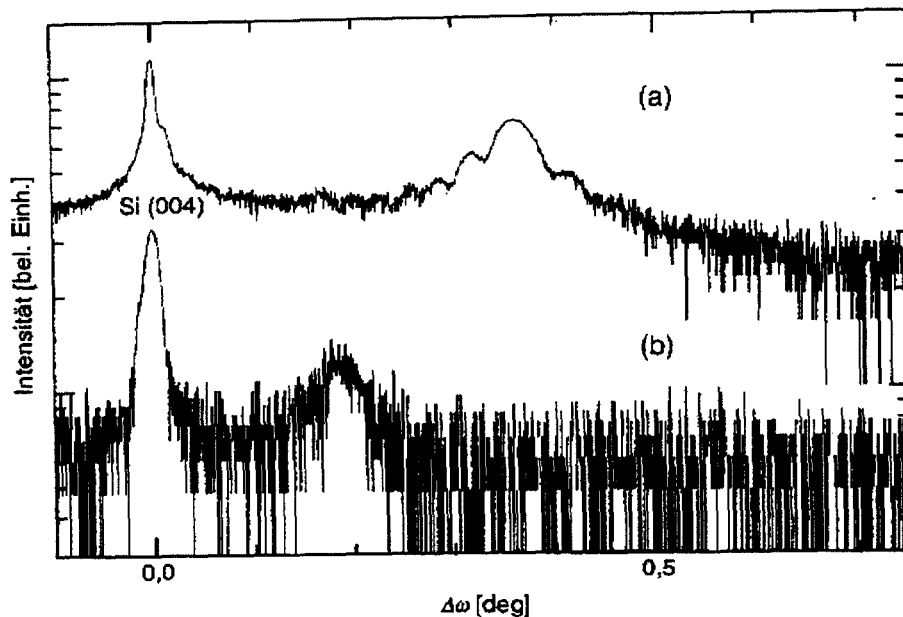


Abbildung 4.18: Darstellung der Intensitäten des (004)-Röntgenreflexes als Funktion des relativen Probenwinkels $\Delta\omega$ für die Reflexe des Silizium-Substrates und der $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht ($x = 1,4\%$). Die Position des Silizium-Substrates ist bei $\Delta\omega = 0$ gezeigt, die Position der (004)-Beugungsreflexe der Pufferschicht verändert sich von (a) $\Delta\omega = 0,363^\circ$ vor der Diamantdeposition zu (b) $\Delta\omega = 0,187^\circ$ nach der Diamantdeposition; Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie [Gut96, Wit97b].

$\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Silizium-Übergitter und das Überwachsen von Kohlenstoff-Monolagen mit Silizium

Zusätzlich zu dem bereits vorgestellten Einsatz von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Schichten als Pufferschicht für die Diamantdeposition wurde das Depositionsverhalten durch Molekularstrahlepitaxie von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Silizium-Übergittern untersucht. Als Beispiel ist in Abb. 4.20 ein $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Silizium-Übergitter in einer Querschnittsaufnahme gezeigt. Die Probe besteht aus elf Perioden $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ und Silizium, wobei die $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ - und die Silizium-Schichtdicken jeweils 6,5 nm betragen. Bei den einzelnen $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Schichten wurde ein nomineller Kohlenstoffgehalt von 1,1 % eingestellt. Die $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Schichten unterscheiden sich in dieser Übersichtsaufnahme deutlich von den Silizium-Schichten durch ein anderes Kontrastverhalten. Die Aufrauhung der einzelnen $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Silizium-Grenzflächen ist kleiner als 1 nm. Die Gesamtschichtdicke des Übergitters beträgt 132 nm. Die Schichten sind pseudomorph gewachsen, es haben sich bei dieser Kohlenstoffkonzentration keine Gitterfehlانpassungs-Versetzungen gebildet. Die periodische Struktur des Übergitters und die geringen Aufrauhungen an den $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Silizium- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Grenzflächen führen zu den entsprechenden Überstrukturreflexen bei Charakterisierung dieser $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Übergitter mittels Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie [Gut96].

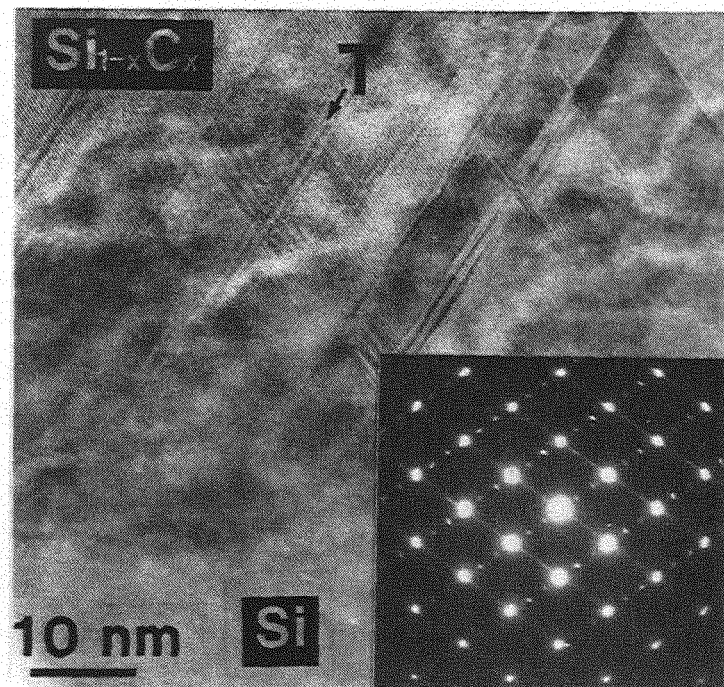


Abbildung 4.19: Mikrozwillinge (T) auf den $\{111\}$ -Netzebenen der $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht mit einer nominellen Kohlenstoffkonzentration von $x = 3,5\%$. TEM-Hellfeldaufnahme in der $[110]$ -Zonenachse. Eingefügtes Feinbereichs-Beugungsbild in der $[110]$ -Zonenachse der $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht mit Beugungsreflexen der Matrix und Zusatzreflexen von Kristallbereichen mit Zwillingsorientierung; Probe B59.

Da sich $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten mit ausgedehnten Schichtdicken von ca. 200 nm nur bis zu einer Kohlenstoffkonzentration von 1,4 % pseudomorph mit der Molekularstrahlepitaxie deponieren lassen, wurde eine Kohlenstoffschicht von nominell 0,8 Monolagen auf das Silizium-Substrat aufgedampft. In Abb. 4.21 ist die hochauflösende Gitterabbildung solch einer Probe dargestellt. Auf der Oberfläche des Silizium-Substrates ist eine dünne Kohlenstoffschicht, die von einer 75 nm dicken Deckschicht aus Silizium überwachsen ist. Lamellen von Zwillingskorngrenzen auf den $\{111\}$ -Netzebenen gehen von der Kohlenstoffschicht aus und ragen im Mittel 15 nm in die Silizium-Deckschicht hinein. Fehlanpassungs-Versetzungen sind an der Grenzfläche zum Silizium-Substrat nicht zu beobachten.

4.1.4 Übergreifende Zusammenfassung

Es werden die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Mikrostruktur von CVD-Diamantfilmen auf Silizium-Substraten in der Nukleationsphase, in der Wachstumsphase und die Struktur von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Schichten und deren Verwendung als Pufferschicht für die Diamantdeposition zusammengefaßt.

Nukleationsphase

Untersuchungen zur zeitlichen Entwicklung der Mikrostruktur zeigen folgende Bildungsabläufe

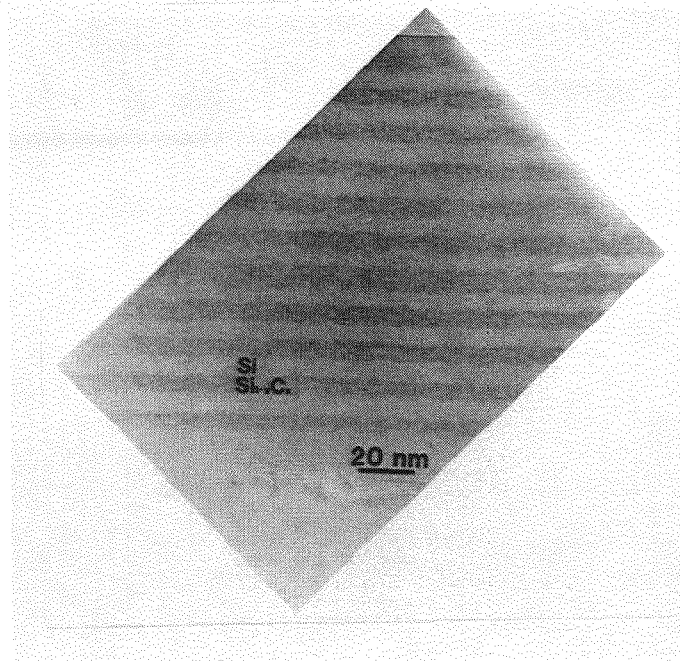


Abbildung 4.20: $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Silizium-Übergitter mit 11 Perioden und einer Periodenlänge von 13 nm. TEM-Hellfeldaufnahme einer Querschnittsprobe nahe der $[110]$ -Zonenachse; Probe B228.

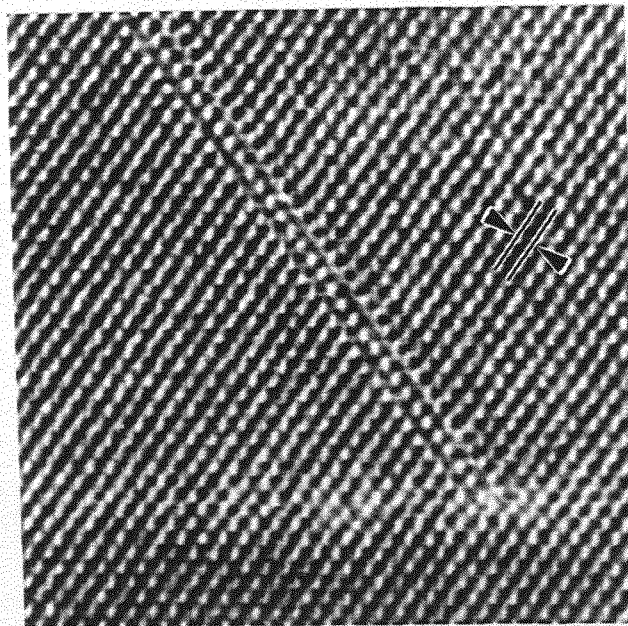


Abbildung 4.21: Kohlenstoff-Monolage auf Silizium-Substrat mit Silizium-Deckschicht. Bildung von Zwillingskorngrenzen von der Grenzfläche aus. Die Pfeile kennzeichnen den $\{111\}$ -Netzebenenabstand in der Silizium-Deckschicht. HRTEM-Aufnahme einer Querschnittsprobe in der $[110]$ -Zonenachse, Probe B204.

für einen optimierten Diamantdepositionsprozeß: (i) Aufrauung des Silizium-Substrates und Bildung einer prismenförmigen Oberflächenmorphologie, die mit ihrer Längsrichtung bevor-

zugt parallel zu den $\{220\}$ -Netzebenen ausgerichtet ist. Bildung von Silizium-Inseln mit einer Höhe von 10 nm. Diese Silizium-Inseln weisen teilweise Facettierungen parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen und die Bildung von Zwillingskorngrenzen auf. (ii) Eine dünne Zwischenschicht aus β -Siliziumkarbid-Nanokristalliten bildet sich auf dem Silizium-Substrat. Die Fehlorientierungen dieser Nanokristalle betragen im Durchschnitt bis zu $\pm 9^\circ$ in bezug zur Orientierung des Silizium-Substrates. (iii) Die Siliziumkarbid-Nanokristalle sind teilweise parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen facettiert. (iv) Diamant nukleiert überwiegend in der späten Nukleationsphase auf den β -Siliziumkarbid-Nanokristalliten.

Untersuchungen zum Einfluß der Nukleationstemperatur auf die Dichte der Diamantkörner in der frühen Wachstumsphase im Temperaturbereich zwischen 845°C und 867°C ergeben, daß die Dichte der nahezu epitaktisch orientierten Körner stark von der Nukleationstemperatur abhängt und bei den gewählten Depositionsbedingungen für Nukleationstemperaturen zwischen 865°C und 875°C mit etwa $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ am größten ist.

Wachstumsphase

Durch Einstellen bestimmter Methan-zu-Wasserstoffverhältnisse bei optimierten Prozeßbedingungen ist es möglich, ein *selektives Wachstum* der nahezu epitaktisch orientierten Diamantkörner zu erreichen. Aus Untersuchungen der Diamantfilme bei verschiedenen Schichtdicken mit der Transmissionselektronenmikroskopie und der Rasterelektronenmikroskopie folgt, daß die $\{111\}$ -orientierten Oberflächenfacetten in der späten Wachstumsphase schneller wachsen als die (001) -orientierten Oberflächenfacetten. Mit zunehmendem Schichtwachstum nimmt daher der Anteil der Diamantkörner mit ausgeprägter (001) -Facette an der Oberfläche zu. Die kristallographische Orientierung dieser Diamantkörner ist nahezu parallel zu der Orientierung des Silizium-Substrates. Dies führt bei größeren Schichtdicken zu Kleinwinkelkorngrenzen zwischen solchen Diamantkörnern.

Wachstum von Diamant auf CVD-Diamantfilmen unter dem Einfluß einer Biasspannung führt zur Nukleation von Diamantkörnern. In der kristallographischen Orientierung vergleichbare Diamantschichten wurden auf (001) -orientierten und auf $\langle 001 \rangle$ -texturierten CVD-Diamantfilmen homoepitaktisch abgeschieden. Die Orientierung der in der Wachstumsphase nukleierten Diamantkörner weicht um kleine Winkel ($< 12^\circ$) voneinander ab. Das Wachstum unter dem Einfluß einer Biasspannung führt durch die Bildung von Sekundärkeimen zum Verlust des Orientierungsgrades der einzelnen Diamantkörner untereinander.

Die Zugabe von Bor in die Gasphase während der späten Wachstumsphase bei Schichtdicken von etwa $10 \mu\text{m}$ führt zu einer Änderung der Orientierung der Korngrenzen. Dabei werden unter Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen einzelne Diamantkörner von ihren direkt benachbarten Diamantkörnern überwachsen. Die Morphologie der Oberflächen solcher Diamantschichten ist durch nahezu parallel ausgerichtete (001) -orientierte Facetten geprägt.

$\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Schichten

Die $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten wurden bis zu einer Konzentration von 1,4 % mit einer Schichtdicke von 200 nm deponiert. Diese Schichten sind pseudomorph gewachsen, d.h., sie weisen in der (001) -orientierten Wachstumsebene den gleichen Netzebenenabstand wie das Silizium-Substrat auf. Senkrecht zur Wachstumsebene sind sie im Vergleich zum Silizium-Substrat ge-

staucht, welches sich in einem kleineren Abstand der (004)-Netzebenen in bezug zum Abstand der (004)-Netzebenen des Silizium-Substrates äußert. Solche Pufferschichten sind tetragonal verzerrt.

Die Diamantdeposition führt zu Relaxationsprozessen innerhalb der Pufferschicht. Der substitutionelle Kohlenstoffanteil wird von 1,4 % auf 0,7 % reduziert. Ursache hierfür ist die Bildung von β -Siliziumkarbid-Ausscheidungen mit Durchmessern bis zu 12 nm durch die hohen Temperaturen von bis zu 865 °C in der Frühphase der Diamantdeposition. Die durch einen Diamantdepositionsprozeß typische Schichtdicke der abgetragenen Substratoberfläche beträgt 23 ± 4 nm (Abb. 4.17).

Die Herstellung von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten mit einem Kohlenstoffanteil von 3,5 % durch die Molekularstrahlepitaxie bewirkt bei Schichtdicken von ca. 290 nm die Bildung von Zwillingskorngrenzen auf den {111}-Netzebenen. Der hohe Kohlenstoffanteil von 3,5 % kann offensichtlich nicht vollständig substitutionell im Siliziumgitter gelöst werden, sondern führt zur Bildung von Zwillingskorngrenzen innerhalb der $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht.

Es können $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Silizium-Übergitter mit geringen Kohlenstoffkonzentrationen von z.B. 1,1 % und mit Periodenlängen von 13 nm pseudomorph auf Silizium-Substraten abgeschieden werden. Die Deposition sehr dünner Kohlenstoffsichten von ungefähr einer Monolage führt in der sie überwachsenden Deckschicht aus Silizium bereits zur Bildung von Zwillingskorngrenzen auf den {111}-Netzebenen.

4.2 Untersuchungen der Grenzflächen

Die Untersuchungen der Grenzflächen zwischen Diamant und Silizium, $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten und Siliziumkarbid mittels der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie und der Elektronenenergieverlustspektroskopie zeigten eine Vielfalt an Grenzflächenkonfigurationen auf. Es werden Beispiele für verschiedene Ankopplungsmöglichkeiten der Netzebenen an der Grenzfläche vorgestellt. Zunächst werden Ergebnisse der Untersuchungen der Diamant-Silizium- bzw. der Diamant- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht-Grenzflächen präsentiert. Hierin sind auch die Diamant-Silizium-Grenzflächen mit Ausbildung nanokristalliner Siliziumkarbid oder amorpher Zwischenschichten enthalten. Um die Konfiguration terminierender {111}-Netzebenen eines verkippten Diamantgitters zu charakterisieren, wird am Beispiel einer 4°-verkippten Diamant- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht-Grenzfläche eine hochauflösende Gitterabbildung mittels Fourierfilterung und -synthese analysiert. Im zweiten Teil wird die Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche untersucht, wie sie nach der Diamantdeposition direkt auf β -Siliziumkarbid-Substraten zu beobachten ist.

4.2.1 Struktur der Diamant-Silizium-Grenzflächen

Ein Beispiel für eine direkte Ankopplung des Diamantgitters an das Siliziumgitter ist in Abb. 4.22 gezeigt. Die hochauflösende Gitterabbildung zeigt das Diamantgitter und das Siliziumgitter in der [110]-Projektion. Beide Kristallgitter haben eine nahezu epitaktische Orientierung zueinander. Kontrastfluktuationen deuten auf eine Aufräuhung der Grenzfläche in Strahlrich-

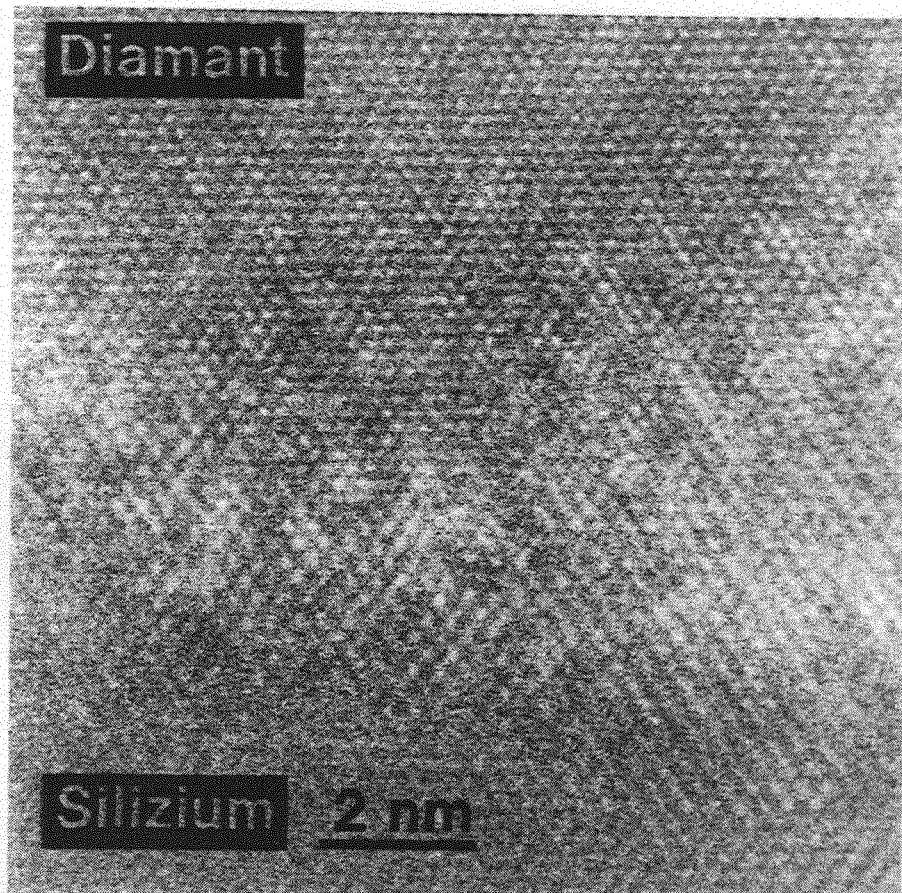


Abbildung 4.22: Direkte Ankopplung des Diamantgitters an das Siliziumgitter. HRTEM-Aufnahme in der $[110]$ -Zonenachse; Probe D420.

tung hin. Im rechten oberen Bildbereich sind streifenförmige Kontraste parallel zu den $(\bar{1}11)$ -Diamant-Netzebenen zu erkennen, wie man sie für Lamellen von Zwillingskorngrenzen im Diamantgitter erwarten würde. Zur Grenzfläche hin haben sich im Diamantgitter Kleinwinkelkorngrenzen ausgebildet. Diese sind bei Betrachtung der $(\bar{1}1\bar{1})$ -Diamantnetzebenen in der Abb. 4.22 unter schrägem Winkel in der Bildmitte zu erkennen. Es sind keine Hinweise auf ausgedehnte Fremdphasen wie β -Siliziumkarbid oder amorphen Kohlenstoff im Bereich der Grenzfläche zu entnehmen, die Gitter koppeln daher überwiegend direkt aneinander.

Ein weiteres Beispiel für eine direkte Ankopplung stellt Abb. 4.23 dar. Hier koppeln die Netzebenen des Diamantgitters direkt an die einer $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht an. Nach der Diamantdeposition beträgt der substitutionelle Kohlenstoffgehalt x_s dieser Pufferschicht 0,7%. Die hochauflösende Gitterabbildung liefert Hinweise auf ausgedehnte Grenzflächenbereiche mit direkter Ankopplung von ca. 10 nm Länge. Amorphe oder kristalline Fremdphasen werden in diesen Bereichen nicht beobachtet. In Abb. 4.23 ist das Diamantkorn um 76° um die $[110]$ -Zonenachse bezüglich der Substrat-Orientierung verkippt. An der Grenzfläche weisen daher die $(\bar{1}1\bar{1})$ -Netzebenen des Diamantgitters nur eine kleine Winkelverkipfung von $5,5^\circ$ von der Richtung der $(\bar{1}1\bar{1})$ -Netzebenen des Silizium-Substrates auf. Aufgrund des kleineren Gitterparameters koppeln im Mittel drei $(\bar{1}1\bar{1})$ -Netzebenen des Diamantgitters mit zwei $(\bar{1}1\bar{1})$ -Netzebenen des Silizium-Substrates an der Grenzfläche an. Dies führt zu terminieren-

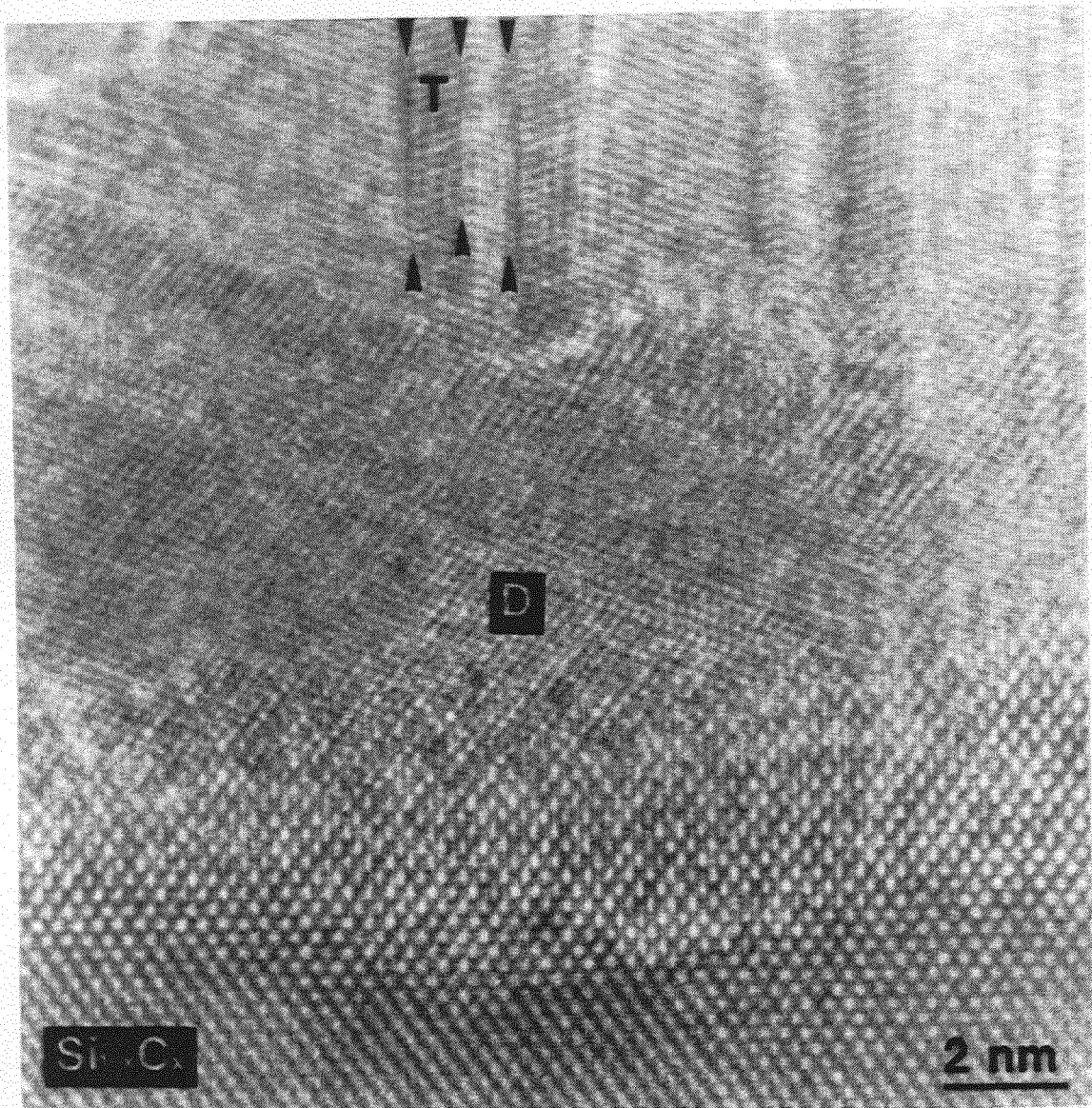


Abbildung 4.23: Direkte Ankopplung des Diamantgitters an die $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht, $x_s = 0,007$. Das Diamantgitter ist an der Grenzfläche um 76° um die $[110]$ -Zonenachse in bezug zum Siliziumgitter verkippt. Die Pfeile im Diamantgitter kennzeichnen Zwillingskorngrenzen auf $\{111\}$ -Netzebenen mit dazwischenliegenden Kristallbereichen in Zwillingsorientierung (T); Probe D451. HRTEM-Aufnahme in der $[110]$ -Zonenachse.

den Netzebenen des Diamantgitters an der Grenzfläche. Entlang der Diamant- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht-Grenzfläche gibt es relativ glatte Bereiche. Diese erstrecken sich über einige Nanometer und weisen Aufrauungen mit Amplituden kleiner als einem Nanometer auf. Bereits nahe der Grenzfläche haben sich im Diamant Kristallbereiche mit einer Zwillingsorientierung zur Matrix gebildet. Beispielhaft ist ein solches Gebiet mit „T“ (*twin*, *T*) gekennzeichnet. Die Pfeile markieren Zwillingskorngrenzen auf den $\{111\}$ -Netzebenen im Diamant.

Eine detaillierte Analyse der Netzebenenkonfiguration an der Grenzfläche mit direkter Ankopplung zwischen Diamant und Substrat wird im folgenden am Beispiel einer Diamant-

$\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht-Grenzfläche gegeben. Zunächst wird die hochauflösende Gitterabbildung einer Grenzfläche gezeigt. Von diesem experimentellen Bild werden dann gefilterte Bilder dieser Grenzfläche vorgestellt, bei denen im wesentlichen die $\{111\}$ -Reflexe des Diamant- und des Siliziumgitters zur Bildsynthese beigetragen haben. Das hier vorgestellte Beispiel wird zeigen, daß sich Verkipnungen des Diamantgitters um kleine Winkel in der Struktur der an der Grenzfläche terminierenden (111) - und $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Netzebenen des Diamantgitters widerspiegeln.

Abbildung 4.24 zeigt die atomare Struktur der Diamant- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht-Grenzfläche nach Deposition auf eine Pufferschicht mit einem nominellen Kohlenstoffgehalt von 1,4% und einem substitutionellen Kohlenstoffgehalt von $x_s = 0,7\%$. Das Diamantgitter ist um 4° um

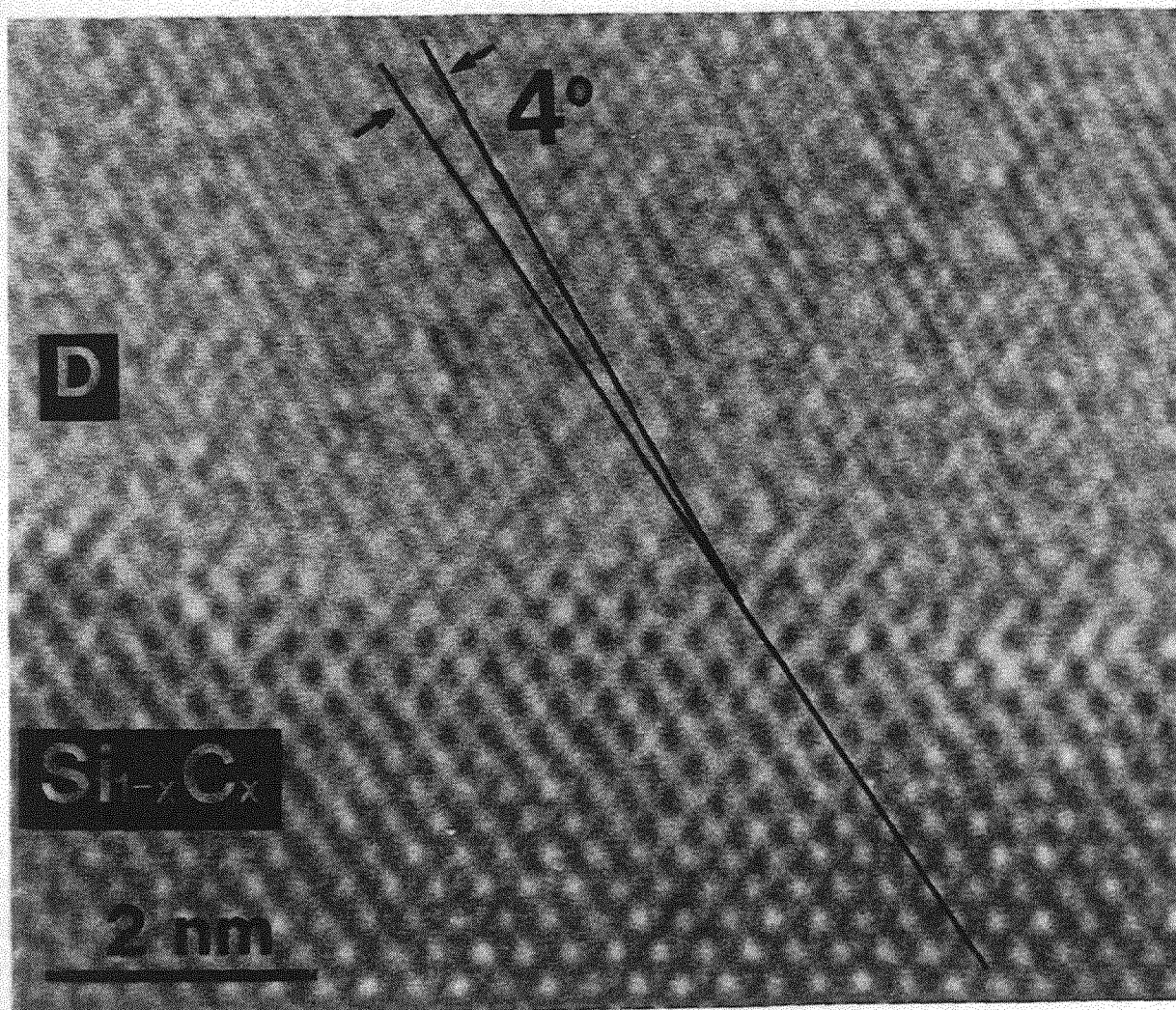


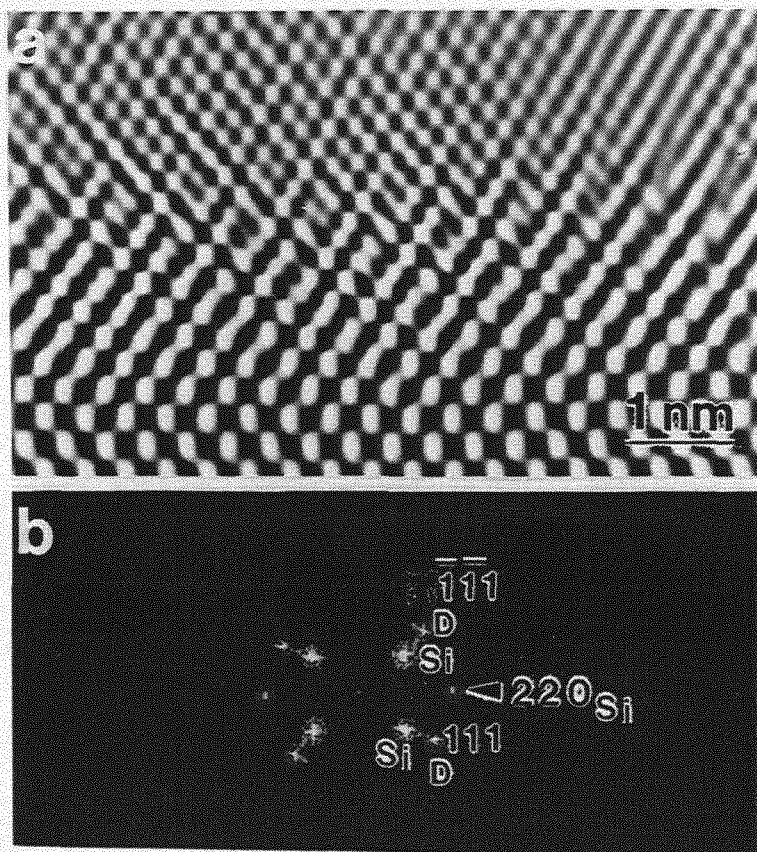
Abbildung 4.24: Direkte Ankopplung des Diamantgitters an die $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht, $x_s = 0,007$. Das Diamantgitter ist an der Grenzfläche um 4° um die $[1\bar{1}0]$ -Zonenachse in bezug zum Siliziumgitter verkippt. HRTEM-Aufnahme in der $[1\bar{1}0]$ -Zonenachse; Probe D451.

die $[110]$ -Zonenachse gegenüber der Orientierung des Siliziumgitters verkippt und befindet sich in direktem Kontakt zum Substrat. Die Amplitude der Aufrauhung ist an dieser Stelle der Grenzfläche kleiner als ein Nanometer. In einem ersten Schritt wird zum Erstellen eines Diffraktogramms eine Fourier-Analyse des experimentell ermittelten und digitalisierten Bil-

des (Abb. 4.24) durchgeführt. Die Fourier-Rücktransformation wird anschließend nur mit ausgewählten Reflexen aus diesem Diffraktogramm durchgeführt.

Für die Gitterabbildung in einer $\langle 110 \rangle$ -Zonenachse liefert diese Fourier-Analyse ein Diffraktogramm, das die $\{111\}$ -, die $\{004\}$ -Reflexe sowie höhere Ordnungen des Silizium- und des Diamantgitters enthält. Das Diffraktogramm enthält außerdem noch die $\{220\}$ -Reflexe des Siliziumgitters, da die $\{220\}$ -Silizium-Netzebenen, im Gegensatz zu den entsprechenden Diamant-Netzebenen, in der hochauflösenden Gitterabbildung mit dem verwendeten Mikroskop vom Typ JEOL 4000EX noch auflösen sind. In einem zweiten Schritt werden durch Filterung zunächst die (111) - bzw. die $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Reflexe des Diamant- und des Siliziumgitters sowie die $(\bar{2}\bar{2}0)$ - und (220) -Reflexe des Siliziumgitters ausgewählt. Die Fourier-Synthese mit diesen ausgewählten Reflexen liefert das in Abb. 4.25 dargestellte gefilterte Bild.

Abbildung 4.25: Bildsynthese der Diamant-Si_{1-x}C_x-Pufferschicht-Grenzfläche. (a) Durch Fourier-Synthese erhaltene atomare Gitterabbildung, (b) zur Bildsynthese beitragende Reflexe des Diffraktogramms des Diamant- und des Siliziumgitters; Probe D451.



Die $\{111\}$ -Netzebenen des Diamantgitters terminieren an der Grenzfläche in regelmäßigen Abständen. Dies wird an einem weiteren gefilterten Bild der hochauflösenden Gitterabbildung aus Abb. 4.24 belegt, bei dem nur die (111) - oder nur die $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Netzebenen des Diamant- und des Siliziumgitters beitragen. Die Fourier-Synthese mit diesen ausgewählten Reflexen führt zu der Abb. 4.26, in denen entweder nur die (111) -Netzebenen (Abb. 4.26(a)) oder nur die $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Netzebenen (Abb. 4.26 (b)) den Bildkontrast bestimmen. Da das Diamantgitter die kleinere Gitterkonstante hat, gibt es an der Grenzfläche endende, überzählige Netzebenen des Diamantgitters, die formal als Versetzungen mit einem zugehörigen Burgersvektor beschrieben werden können. Die Periode, mit der an der Grenzfläche terminierende Diamant-Netzebenen eingebaut werden, kann aus diesen gefilterten Bildern direkt ermittelt werden. Für den Fall der (111) -Netzebenen werden innerhalb einer Periode je eine terminierende Diamant-Netzebene

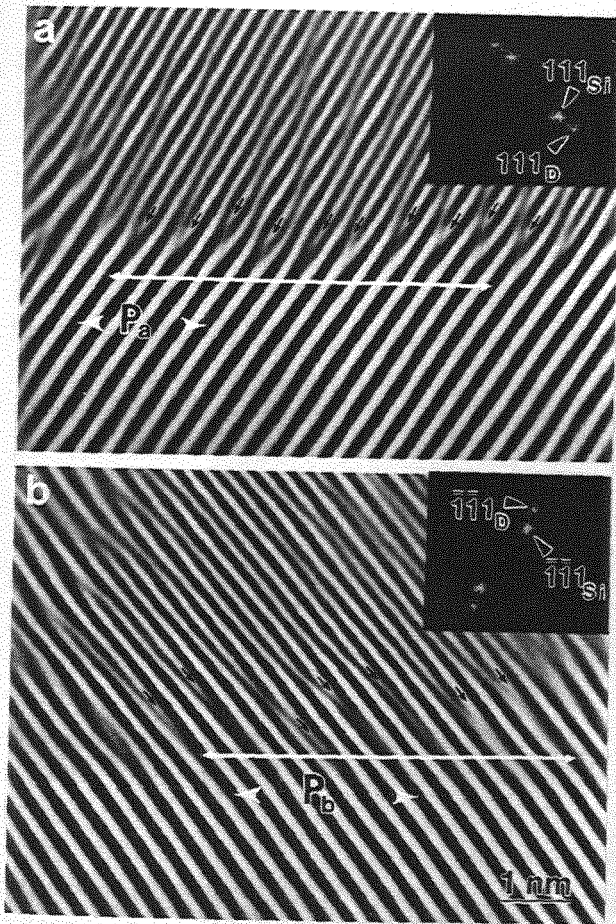


Abbildung 4.26: Bildsynthese der Diamant- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht-Grenzfläche. (a) Bildsynthese mit den (111)-Reflexen des Diamant- und des Siliziumgitters und (b) mit den $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Reflexen des Diamant- und des Siliziumgitters. Die kleinen Pfeile weisen auf terminierende {111}-Netzebenen des Diamantgitters an der Grenzfläche hin. P_a bzw. P_b bezeichnen die Periodenlängen, mit der sich solche terminierenden Diamant-Netzebenen mit einer gegebenen Sequenz wiederholen; Probe D451.

nach zwei, nach einer und nach zwei weiteren Silizium-Netzebenen („2-1-2“-Sequenz, Abb. 4.26(a)) mit einer Periodenlänge $P_a = 1,92 \text{ nm}$ eingeschoben. Analog ergibt sich für die $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Netzebenen (Abb. 4.26(b)) eine periodische Folge mit einer „2-3-2“-Sequenz und einer Periodenlänge $P_b = 2,69 \text{ nm}$. Hieraus können nun die mittleren Versetzungsdichten

$$\delta = \frac{N}{P} \quad (4.1)$$

an der Grenzfläche ermittelt werden, wobei N die Anzahl der terminierenden {111}-Diamant-Netzebenen innerhalb einer Periodenlänge P darstellt. Für die beiden hier dargestellten Fälle ergeben sich Versetzungsdichten von $\delta_a = 1.5625 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ und $\delta_b = 1.1159 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$.

Die Kopplung der $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Netzebenen an der Diamant-Silizium-Grenzfläche mit der „2-1-2“-Sequenz bedeutet, daß 5 $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Netzebenen des Siliziumgitters auf 8 $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Netzebenen des Diamantgitters treffen. Bei der „2-3-2“-Sequenz treffen 7 (111)-Netzebenen des Siliziumgitters auf 10 (111)-Netzebenen des Diamantgitters. Im Mittel koppeln daher an dieser Grenzfläche die {111}-Netzebenen des Diamant- mit denen des Siliziumgitters in einem „drei-zu-zwei“-Verhältnis an, wie bei der unverkippten Diamant-Silizium-Grenzfläche.

Eine direkte Gitterankopplung wird auch zwischen Diamant und β -Siliziumkarbid Nanokristalliten erreicht, die sich in der Frühphase der Diamantdeposition bilden können (Kapitel 4.1.1). Die Grenzfläche zwischen dem Diamant- und dem Siliziumkarbidgitter weist überwiegend eine charakteristische Facettierung parallel zu den {111}-Netzebenen der beiden Gitter auf.

Dadurch entstehen Bereiche von bis zu 10 nm atomar glatte Grenzflächen. Die Orientierung des Silizium-Substrates wird nicht nur über die Bildung von Diamantkörnern direkt auf dem Silizium-Substrat übertragen, sondern auch über eine teilweise epitaktisch orientierte nanokristalline β -Siliziumkarbid-Zwischenschicht. Die Untersuchungen zeigen, daß das Verhältnis von $\{111\}$ -Netzebenen des Diamantgitters zu denen des Siliziumkarbidgitters an der Grenzfläche im Mittel fünf-zu-vier beträgt, d.h., auf fünf Diamant-Netzebenen treffen vier Siliziumkarbid-Netzebenen. Das Beispiel einer Diamant-Siliziumkarbid-Silizium-Grenzfläche ist in Abb. 4.27 gezeigt. In der $[110]$ -Zonenachse als vorliegende Beobachtungsrichtung der Grenzflächen sind

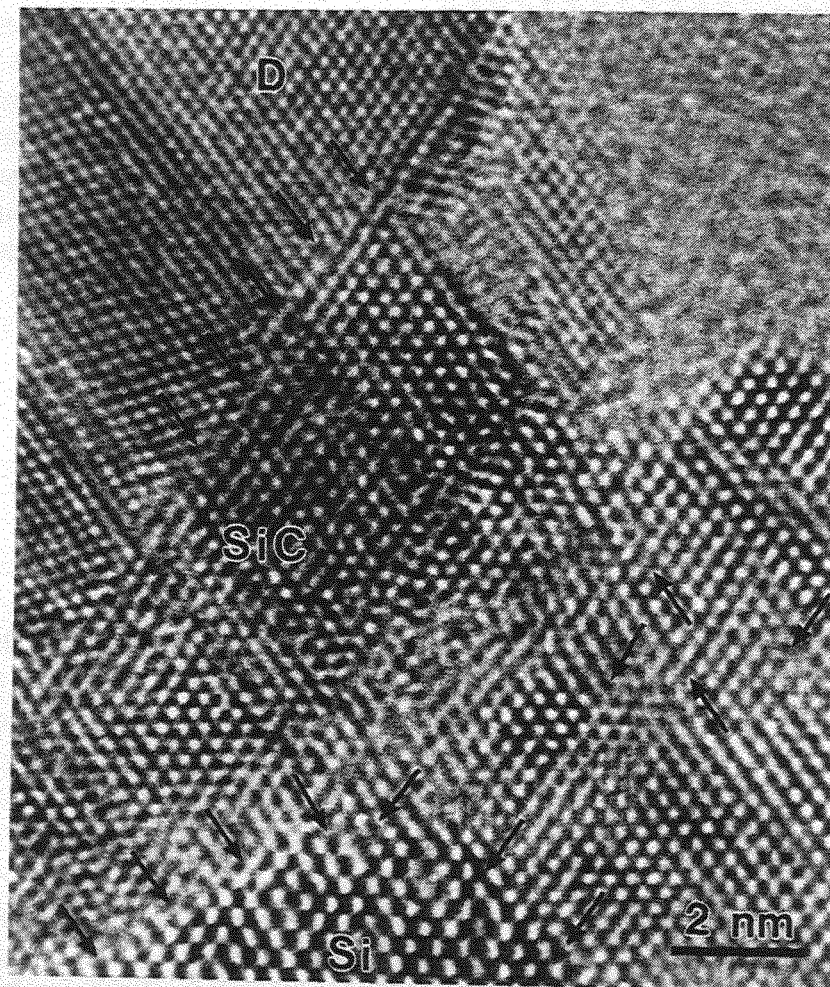


Abbildung 4.27: Grenzfläche zwischen Diamant und Siliziumkarbid und zwischen Siliziumkarbid und Silizium. Die Grenzflächen sind parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen facettiert. Terminierende $\{111\}$ -Netzebenen sind durch Pfeile gekennzeichnet. Das Diamantkorn ist epitaktisch zum nanokristallinen Siliziumkarbid orientiert; Probe D619.

die $(1\bar{1}1)$ - und die $(1\bar{1}\bar{1})$ -Netzebenen parallel zum Elektronenstrahl ausgerichtet. Das Silizium-Substrat ist aufgeraut mit Amplituden von ungefähr sechs Nanometern und weist Facettierungen parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen auf. An der $(1\bar{1}1)$ -orientierten Grenzfläche zwischen Siliziumkarbid und Silizium koppeln im Mittel fünf $(1\bar{1}\bar{1})$ -orientierte Siliziumkarbid-Netzebenen an vier $(1\bar{1}\bar{1})$ -orientierte Silizium-Netzebenen an, während an der $(1\bar{1}\bar{1})$ -orientierten Grenzfläche sechs $(1\bar{1}1)$ -Netzebenen des Siliziumkarbidgitters an fünf des Siliziumgitters ankoppeln.

An der Siliziumkarbid-Silizium-Grenzfläche terminierende Netzebenen sind durch einen Pfeil gekennzeichnet. Das Gitter des dargestellten Siliziumkarbid-Nanokristallits ist um etwa 2° um die $[110]$ -Zonenachse zum Siliziumgitter verkippt. Die Grenzfläche zwischen Diamant und Siliziumkarbid ist parallel zu den $(1\bar{1}1)$ -Netzebenen facettiert, daher ist die Grenzfläche über neun Nanometer als atomar glatt zu bezeichnen. An dieser Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche terminieren in regelmäßigen Abständen $(1\bar{1}\bar{1})$ -Netzebenen des Diamantgitters. Es koppeln an der Grenzfläche im Mittel fünf Diamant- an vier Siliziumkarbid-Netzebenen. Dies ergibt ein Verhältnis der $(1\bar{1}\bar{1})$ Diamant-Netzebenen zu denen des Siliziumgitters von „25-zu-16“. Dieser Wert liegt sehr nah an dem „3-zu-2“-Verhältnis der Diamant-Silizium-Grenzfläche. Der obere Kristallbereich des Diamantkornes ist epitaktisch zum Siliziumkarbidgitter orientiert. Im Diamant verläuft eine Zwillingskorngrenze parallel zu den $(1\bar{1}\bar{1})$ -Netzebenen.

Auch unter optimierten Depositionsbedingungen bilden sich kleinere Bereiche amorpher Zwischenschichten an der Grenzfläche aus. Diese amorphen Bereiche wurden bei Grenzflächenuntersuchungen von Proben eines jeden Schichtherstellers beobachtet (z.B. Proben D619, IST523, 657). Die laterale Ausdehnung ist im allgemeinen kleiner als 50 nm bei einer typischen Schichtdicke der amorphen Zwischenschicht von 5 – 10 nm. Vereinzelt können die Schichtdicken der amorphen Grenzflächenbereiche bis zu 70 nm betragen. Ausgedehnte Bereiche von amorphen Schichten zwischen dem Diamant- und dem Siliziumgitter sind in Proben zu beobachten, bei denen Diamant bei niedrigen Temperaturen in der Wachstumsphase deponiert wurde. Solch eine Grenzfläche mit einer amorphen Zwischenschicht ist in Abb. 4.28 dargestellt. Die Diamantdeposition bei einer Wachstumstemperatur von 550°C führte bei dieser Probe zu amorphen Schichten zwischen dem Diamant- und dem Siliziumgitter mit lateralen Ausdehnungen von einigen hundert Nanometern und typischen Dicken zwischen 3 nm (Doppelpfeil in Abb. 4.28) und 10 nm. Jeweils zwei zueinander parallel verlaufende Linien kennzeichnen die $\{111\}$ -Netzebenen des Silizium- und des Diamantgitters. Beide Gitter sind in der $[110]$ -Zonenachse orientiert. Das Diamantgitter ist in bezug zur Orientierung des Siliziumgitters um 65° um die gemeinsame Zonenachse verkippt.

In einigen untersuchten Querschnittsproben wurde im Transmissionselektronenmikroskop ein Spalt zwischen Diamantschicht und Substrat beobachtet. Dieser Spalt tritt insbesondere nach der Präparation dicker Diamantfilme mit Schichtdicken einiger Mikrometer auf. Diese Separation ist insbesondere bei nicht optimierter Durchführung der Probenpräparation für die Transmissionselektronenmikroskopie zu beobachten. Im dünnen Bereich der Querschnittsprobe nahe der Perforation ist der Diamantfilm dann vom Substrat durch einen Spalt getrennt, der im dickeren Probengebiet bei kleineren Spaltbreiten von nur einigen Nanometern oft mit amorphem Material gefüllt wird. Im Gegensatz zu den amorphen Kohlenstoffphasen, die aufgrund des Diamantdepositionsprozesses an der Grenzfläche auftreten, verläuft der präparationsbedingte Spalt immer von der Perforation aus und schließt sich erst im dickeren Probengebiet, in dem im allgemeinen direkt zu interpretierende hochauflösende Gitterabbildungen nicht mehr möglich sind.

4.2.2 Struktur der Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche

Im folgenden werden die Strukturen und Orientierungsbeziehungen der Grenzflächen zwischen Diamant und Siliziumkarbid-Substrat vorgestellt. Bei den Beispielen handelt es sich sowohl

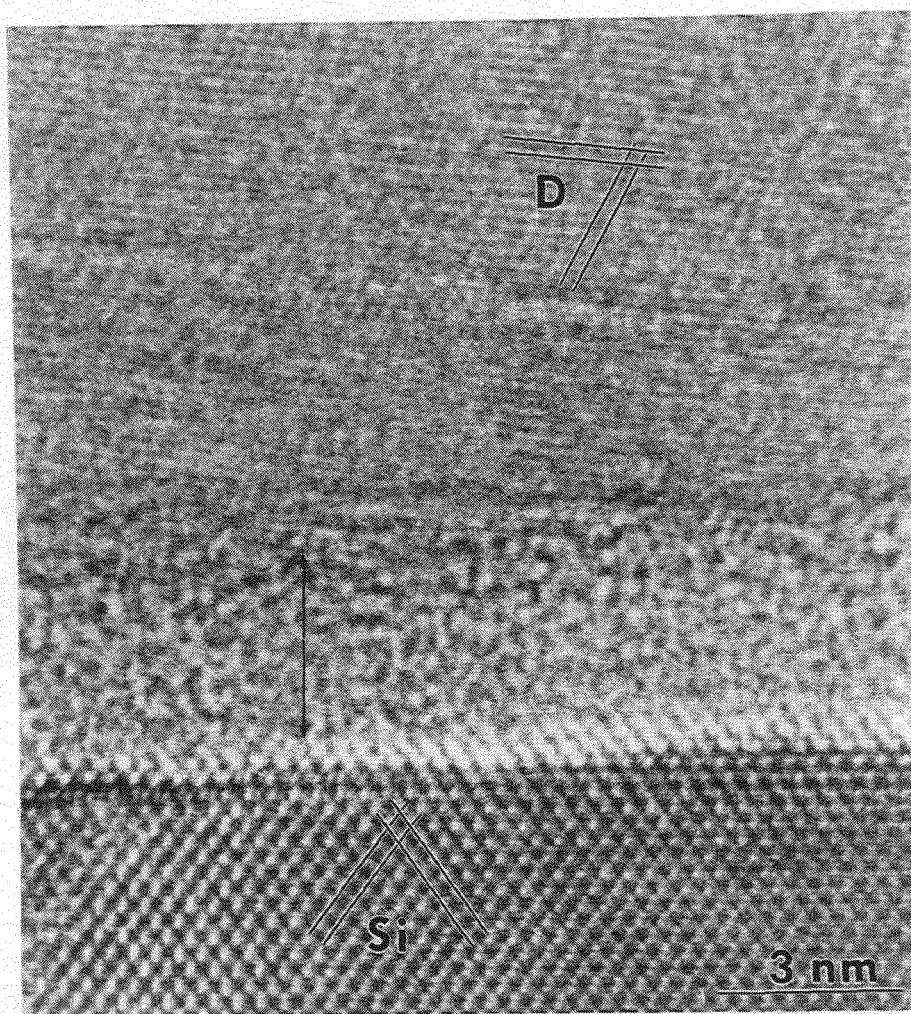


Abbildung 4.28: Amorphe Schicht (Doppelpfeil) zwischen Diamantkorn und Silizium-Substrat. Parallele Linien markieren die $\{111\}$ -Netzebenen beider Gitter. Das Diamantgitter ist um 65° um die $[110]$ -Zonenachse in bezug zum Siliziumgitter verkippt. HRTEM-Aufnahme in der $[110]$ -Zonenachse; Probe C31/b.

um konventionelle Hell- und Dunkelfeldaufnahmen, als auch um Beugungsaufnahmen und hochauflösende Gitterabbildungen. Unsere Untersuchungen zeigen, daß sich zwei unterschiedliche Typen der Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche gebildet haben: Grenzflächen mit und ohne amorpher Zwischenschicht.

Abbildung 4.29 zeigt am Beispiel einer Hellfeld-Abbildung einer Querschnittsprobe den Schichtaufbau in einer Übersicht. Als Substrat für die Diamantdeposition diente in dieser Probe β -Siliziumkarbid mit einer mittleren Schichtdicke von 450 nm, welches seinerseits auf einem Silizium-Substrat deponiert wurde und eine epitaktische Orientierungsbeziehung mit dem Silizium-Substrat aufweist. Zum Substrat epitaktisch orientierte Diamantkörner wachsen bei optimierter Prozeßführung schneller als nicht-epitaktisch orientierte benachbarte Diamantkörner. Ein orientiertes Diamantkorn ist in der Abb. 4.29 mit einem Pfeil markiert. Seine Oberflächenfacette steht senkrecht zur (001) -Normalen des Silizium-Substrates. Dies weist auf eine epitaktische Orientierungsbeziehung hin. Die mittlere Dicke der Diamantschicht beträgt

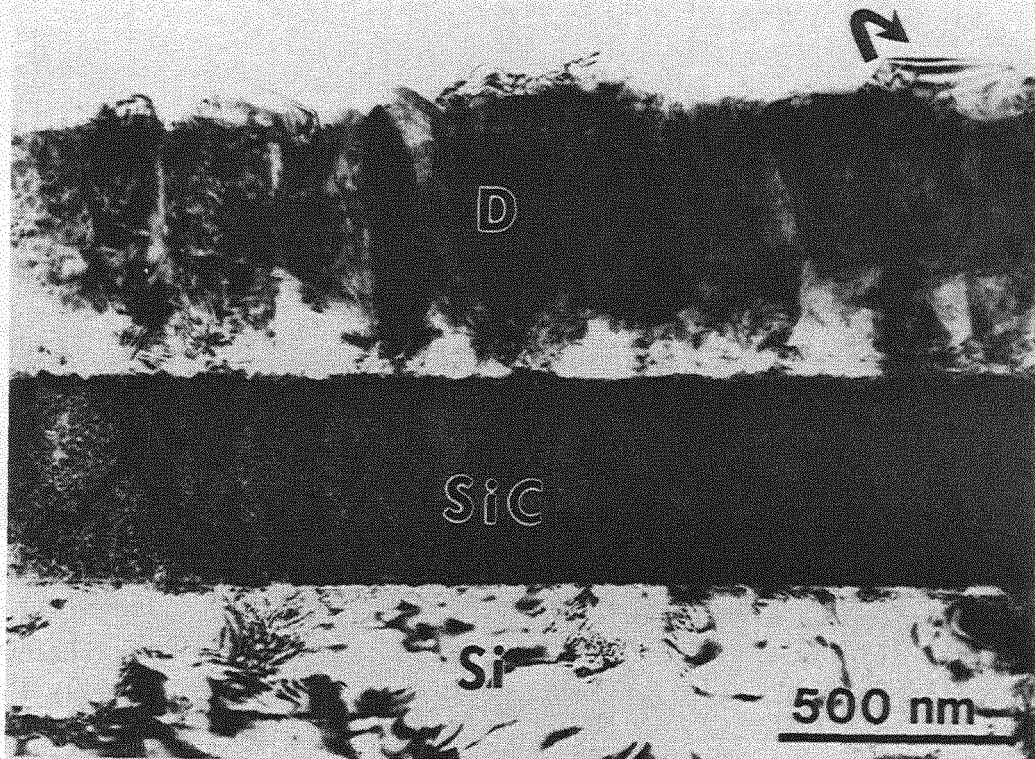


Abbildung 4.29: Diamantdeposition auf β -Siliziumkarbid-Substrat. Der Pfeil markiert ein zum Substrat epitaktisch orientiertes Diamantkorn, welches die anderen Körner in seiner Größe überragt. TEM-Hellfeldaufnahme in der $[110]$ -Zonenachse; Probe 657.

640 nm.

Die epitaktische Orientierungsbeziehung einzelner Diamantkörner zum β -Siliziumkarbid und zum darunter befindlichen Silizium-Substrat läßt sich aus Feinbereichs-Beugungsaufnahmen ermitteln. Abbildung 4.30 (a) zeigt den durch die Feinbereichs-Beugungsblende durchgelassenen Bildausschnitt des zum Beugungsbild (Abb. 4.30(b)) beitragenden Diamantkornes und dem β -Siliziumkarbid-Substrat. Das entsprechende Beugungsbild für die $[110]$ -Zonenachsenorientierung ist in der Abb. 4.30(b) zu sehen. Markiert sind die $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Beugungsreflexe vom Siliziumkarbid-Substrat und vom Diamant. Aufgrund des kleineren Gitterparameters sind die Diamantbeugungsreflexe für den gleichen Typ einer Netzebenenschar im Beugungsbild weiter vom Nullstrahl entfernt als die Reflexe vom Siliziumkarbid. Das Feinbereichs-Beugungsbild zwischen diesem Bereich des Siliziumkarbids und dem Silizium ist in Abb. 4.30(c) ersichtlich, wobei hier die Reflexe des Siliziumkarbidgitters im Beugungsbild weiter vom Nullstrahl entfernt sind als die des Siliziumgitters.

Abbildung 4.31 zeigt eine Dunkelfeldabbildung, in der die Diamantkörner hell erscheinen, für die die Bragg-Bedingung für die Beugung der $(1\bar{1}\bar{1})$ -Reflexe erfüllt ist. An der Grenzfläche zum Siliziumkarbid beträgt die laterale Ausdehnung eines der Diamantkörner 300 nm.

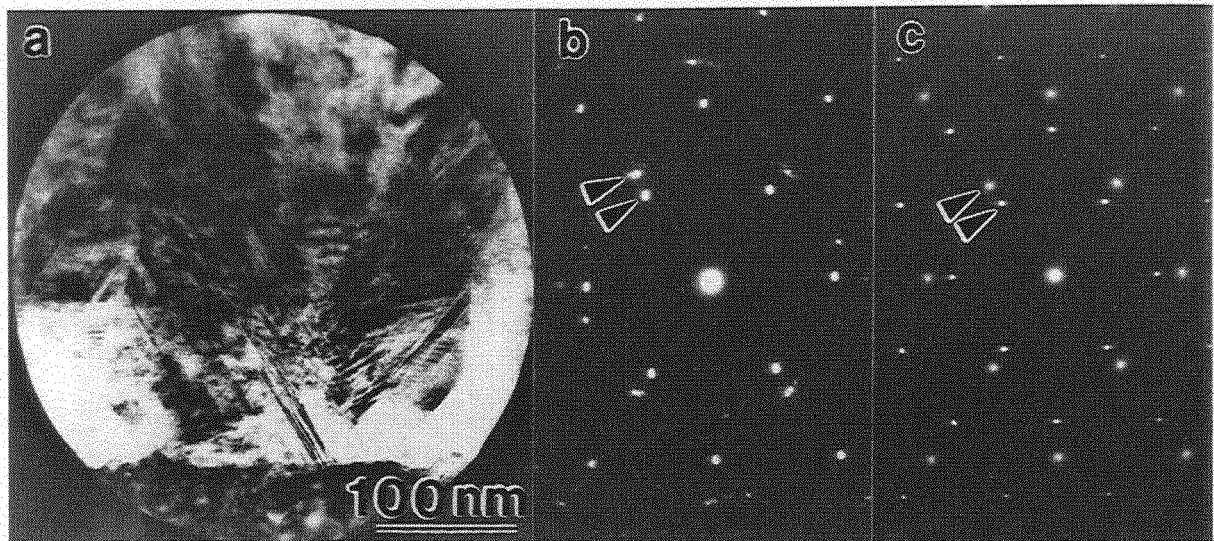


Abbildung 4.30: Epitaktische Orientierungsbeziehung zwischen Diamantkorn, β -Siliziumkarbid- und Silizium-Substrat. (a) TEM-Hellfeldaufnahme mit Feinbereichs-Beugungsblende, (b) korrespondierende Beugungsbild der Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche in der $[110]$ -Zonenachse und (c) Feinbereichs-Beugungsbild eines anderen Probenbereiches vom β -Siliziumkarbid und vom Silizium-Substrat in der $[110]$ -Zonenachse. Die Pfeile markieren die $(\bar{1}1\bar{1})$ -Beugungsreflexe vom Diamant und vom β -Siliziumkarbid (Abb. (b)) und vom β -Siliziumkarbid und vom Silizium (Abb. (c)); Probe 657.



Abbildung 4.31: Grenzfläche zwischen Diamant und Siliziumkarbid. TEM-Dunkelfeldaufnahme mit den $(1\bar{1}\bar{1})$ -Beugungsreflexen vom Diamant. In bezug zum Siliziumkarbid parallel orientierte Diamantkörner erscheinen hell; Probe 657.

Die beiden grundsätzlich voneinander verschiedenen Konfigurationen der Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche sind in den Abb. 4.32 (a) und (b) dargestellt. Diese zeigt einen Bereich der Grenzfläche, in dem zwischen dem Diamant und dem Siliziumkarbid eine amorphe Zwischenschicht vorhanden ist, deren Schichtdicke zwischen 6 nm und 15 nm beträgt. Diese Grenzfläche wird im folgenden als Typ A-Grenzfläche bezeichnet. Im Gegensatz zur Grenzfläche mit amor-

pher Schicht ist die Grenzfläche zum Diamantgitter hin facettiert. Die Facetten verlaufen parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen des Diamantgitters. Die durchschnittliche Facettenlänge beträgt 6 nm bis 12 nm. Zwischen den Diamantkörnern im Bereich nahe der Grenzfläche kann die Dicke der amorphen Zwischenschicht lokal bis zu 90 nm betragen. In der Abb. 4.32(b)

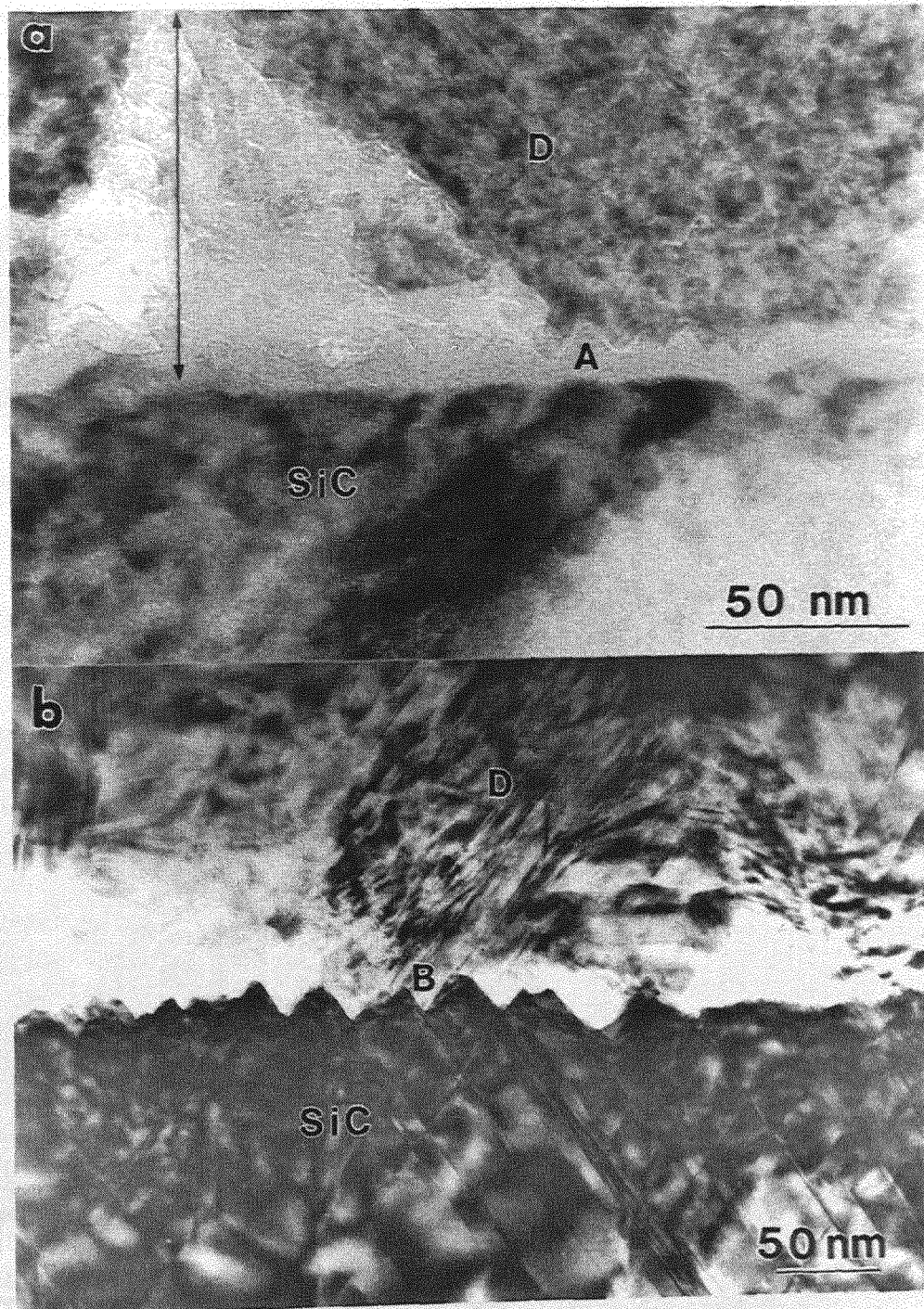


Abbildung 4.32: Zwei Grenzflächenkonfigurationen zwischen Diamant und Siliziumkarbid. (a) Grenzfläche vom Typ A mit amorpher Zwischenschicht (A). Der Doppelpfeil kennzeichnet die maximale Ausdehnung der amorphen Zwischenschicht. (b) Grenzfläche vom Typ B mit direktem Kontakt zwischen Diamant und Siliziumkarbid (B); Probe 657.

ist ein Beispiel für einen direkten Kontakt zwischen Diamant und Siliziumkarbid gezeigt. Bei dieser Konfiguration als Typ B bezeichnet, ist die Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche vorwiegend parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen facettiert. Die Facettenlänge liegt zwischen 5 nm und 12 nm.

Abbildung 4.33 zeigt eine solche Grenzfläche in der hochauflösenden Gitterabbildung. Die Gitter sind zueinander epitaktisch orientiert. Die Grenzfläche zwischen Diamant und Siliziumkarbid ist parallel zu den $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Netzebenen facettiert. Pfeile markieren an der Grenzfläche terminierende $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Netzebenen des Diamantgitters. Auf fünf an der Grenzfläche endende

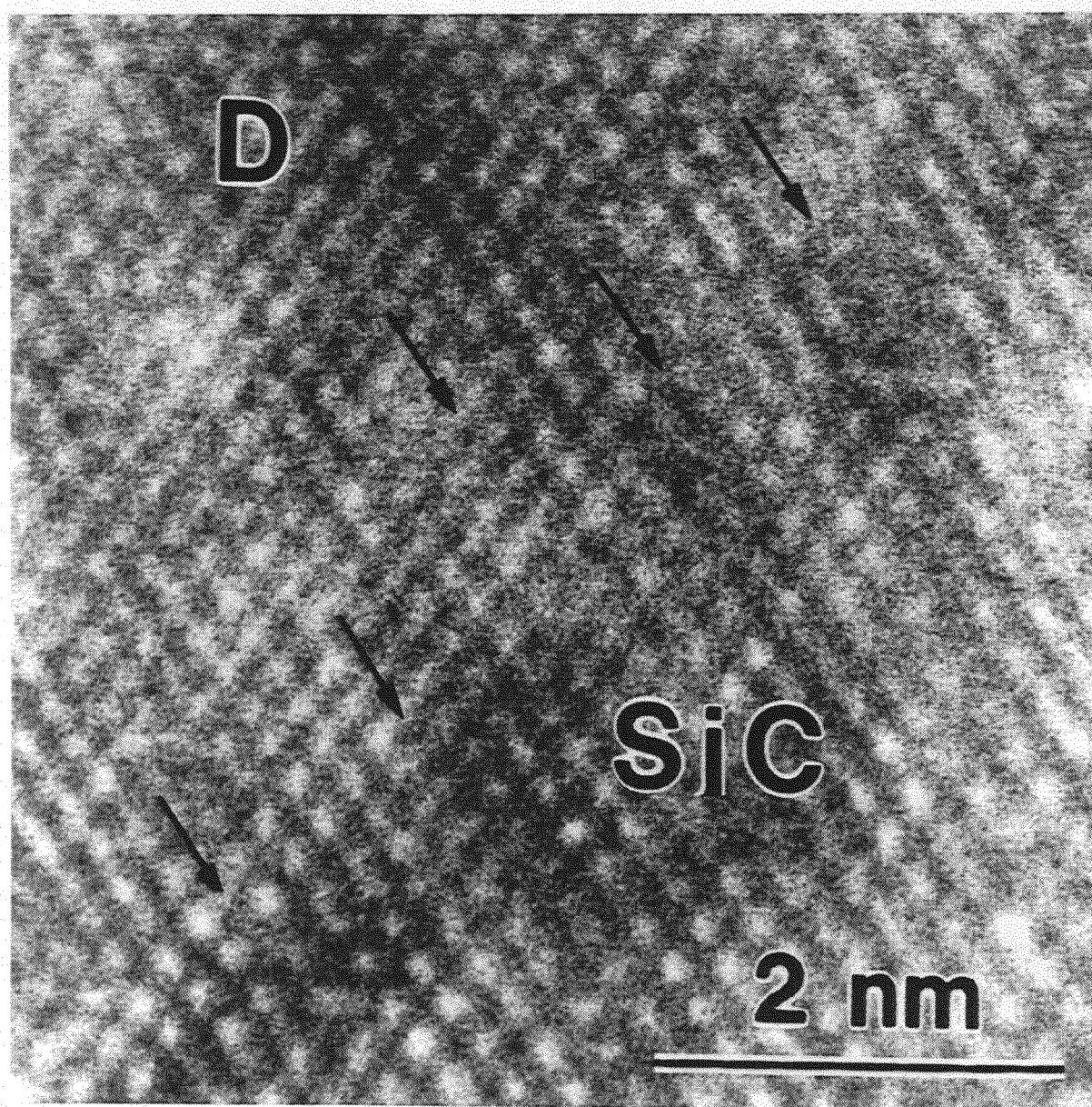


Abbildung 4.33: Grenzfläche zwischen Diamant und Siliziumkarbid, die Pfeile kennzeichnen an der Grenzfläche terminierende $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Netzebenen des Diamantgitters. HRTEM-Aufnahme in der $[110]$ -Zonenachse; Probe 657.

Diamant-Netzebenen treffen vier entsprechende Siliziumkarbid-Netzebenen, d.h. es liegt ein „5-zu-4“-Verhältnis an der Grenzfläche zwischen beiden Gittern vor. Über viele Einheitszellen besteht eine periodische Anordnung beider Gitter in diesem Verhältnis an der Grenzfläche. Obwohl es gelegentlich zu Abweichungen von diesem „5-zu-4“-Verhältnis kommt, liegt über weite Bereiche der Grenzfläche diese „5-zu-4“-Netzebenenbeziehung vor. Abweichungen von diesem Verhältnis sind im linken unteren Bildausschnitt zu sehen, in dem ein „6-zu-5“-Verhältnis vorliegt. In solchen hochauflösenden Gitterabbildungen werden keine Hinweise auf die Existenz amorpher Phasen an der Grenzfläche gefunden.

4.2.3 Elektronenenergieverlustspektroskopie an der Grenzfläche

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie wurde zur Aufklärung der Natur der Grenzflächenschichten zwischen Diamant und Substrat eingesetzt. Die lokal auftretenden Zwischenschichten mit typischen Kontrasten amorpher Strukturen in den hochauflösenden Gitterabbildungen bestehen im wesentlichen aus amorphem Kohlenstoff. Diese Zwischenschichten haben sich sowohl bei der Deposition von Diamant auf Silizium-Substraten als auch bei der Deposition auf Siliziumkarbid-Substraten gebildet. Charakteristisch für den sp^2 -gebundenen Kohlenstoff sind im niederenergetischen Elektronenenergieverlustspektrum Intensitätsmaxima bei 23,6 eV und im höherenergetischen Bereich der Absorption an der Kohlenstoff-K-Kante ein Nebenmaxima bei 285,5 eV. Wie im folgenden an ausgewählten Spektren gezeigt wird, sind die für amorph gebundenen Kohlenstoff charakteristischen Elektronenenergieverluste an der Diamant-Silizium- und an der Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche lokal zu detektieren.

Elektronenenergieverlustspektroskopie an der Diamant-Silizium-Grenzfläche

Neben einer direkten Ankopplung zwischen dem Diamantgitter und dem Silizium- oder auch dem Siliziumkarbidgitter werden Grenzflächenbereiche mit Kontrasten amorpher Strukturen in den hochauflösenden Gitterabbildungen beobachtet. Diese amorphen Grenzflächenschichten können lateral über einige hunderte Nanometer an der Grenzfläche ausgedehnt sein, wie z.B. bei der unter niedrigen Temperaturen gewachsenen Probe C31/b in Abb. 4.28 zu beobachten ist. Lokal weisen auch hochauflösende Gitterabbildungen optimierter Diamantschichten Kontraste amorpher Strukturen auf. Ein solcher Bereich ist in der hochauflösenden Gitterabbildung in Abb. 4.27 im rechten oberen Bildbereich zu beobachten. Abbildung 4.34(a) zeigt für diese Probe das Elektronenenergieverlustspektrum im niederenergetischen Bereich. Das Intensitätsnebenmaximum des Energieverlustes befindet sich bei einer Energie von 23,6 eV. Aus diesem Plasmonenspektrum ergibt sich die Existenz von amorphem Kohlenstoff in der Grenzflächenschicht. Zum Vergleich ist in Abb. 4.34(b) das charakteristische Elektronenenergieverlustspektrum durch Plasmonenanregung im Diamant mit einem Intensitätsmaximum bei 33,8 eV dargestellt.

Das zugehörige Spektrum im Energiebereich der Elektronenenergieverluste an der Kohlenstoff-K-Absorptionskante in dieser amorphen Grenzflächenschicht ist in Abb. 4.35 dargestellt. Charakteristisch für amorphen Kohlenstoff ist das Nebenmaximum im Elektronenenergieverlustspektrum bei 285,5 eV. Dieses Nebenmaximum ist im Elektronenenergieverlustspektrum von Diamant nicht zu beobachten, welches als Referenz in Abb. 4.35(b) gezeigt ist. Das

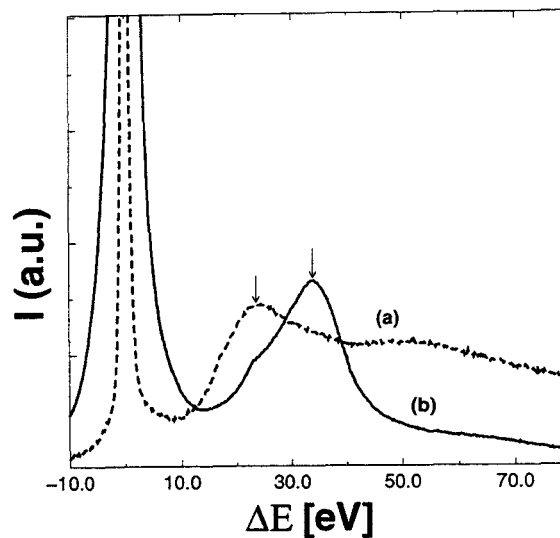


Abbildung 4.34: (a) Elektronenenergieverlustspektrum durch Plasmonenanregung (gestrichelte Linie) innerhalb der Grenzflächenschicht aus amorphem Kohlenstoff mit einem Maximum von 23,6 eV (Pfeil); Probe D619. (b) Referenzspektrum (durchgezogene Linie) des charakteristischen Elektronenenergieverlusts durch Plasmonenanregung im Diamant mit einem Maximum von 33,8 eV (Pfeil); Probe ISTBor.

Intensitätsmaximum der Elektronenenergieverluste an der K-Absorptionskante im Diamant ist bei 293 eV lokalisiert.

Elektronenenergieverlustspektroskopie an der Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche

Aus den Hellfeldaufnahmen und den hochauflösenden Gitterabbildungen haben sich zwei Typen von Grenzflächenkonfigurationen herausgestellt. Bei Typ A deutet der Kontrast in den Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen auf amorphe Zwischenschichten hin, während bei Typ B eine direkte Ankopplung der Gitter beobachtet wird. Im folgenden wird das Elektronenenergieverlustspektrum einer Grenzfläche vom Typ A vorgestellt. Das zugehörige Hellfeldbild ist in Abb. 4.32(a) gezeigt. In der Abb. 4.36 ist das Ergebnis einer solchen spektroskopischen Messung an dieser Zwischenschicht dargestellt. Abgebildet sind das aufgenommene und unkorregierte Elektronenenergieverlustspektrum (a), das Spektrum nach Abzug des Untergrundsignales (b) und das Spektrum nach Korrektur der Vielfachstreuung mittels der Fourier-Ratio-Methode (c). Nach der Korrektur von Untergrundsignal und Vielfachstreuung ist in dem Spektrum ein deutliches Intensitätsnebenmaximum bei einem Energieverlust von 285,5 eV vorhanden, welches auf die Existenz von sp^2 -gebundenen Kohlenstoff in der Schicht zwischen Siliziumkarbid und Diamant in der Grenzfläche vom Typ A hindeutet.

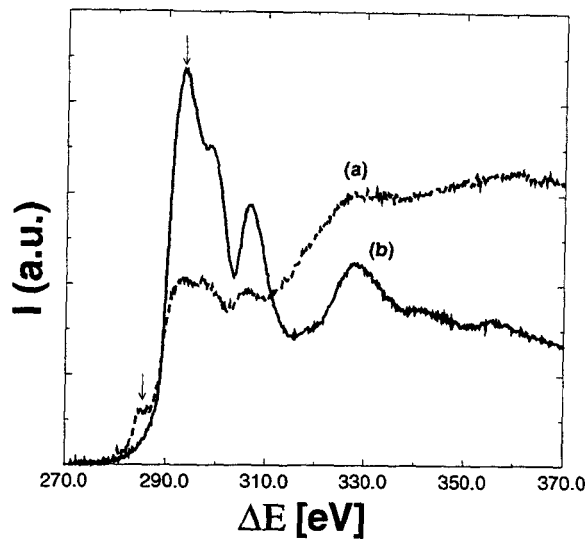


Abbildung 4.35: Untergrundkorrigierte Elektronenenergieverlustspektren an der Kohlenstoff-K-Absorptionskante. (a) Verlustspektrum (gestrichelte Linie) einer amorphen Grenzflächenschicht mit einem Nebenmaximum bei 285,5 eV (Pfeil); Probe D619. (b) Referenzspektrum (durchgezogene Linie) von Diamant mit einem Intensitätsmaximum bei 293 eV (Pfeil); Probe ISTBor.

4.2.4 Übergreifende Zusammenfassung

Die Diamantdeposition auf Silizium-Substraten kann zu direkten Ankopplungen der Netzebenen an der Grenzfläche führen. Es koppeln die Netzebenen einzelner Diamantkörner direkt an Netzebenen des Silizium-Substrates und an Netzebenen von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten mit geringem Kohlenstoffgehalt von z.B. $x = 1,4\%$, an. Es koppeln an der Diamant-Silizium bzw. an der Diamant- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht im Mittel drei Diamant $\{111\}$ -Netzebenen an zwei $\{111\}$ -Netzebenen des Siliziumgitters. An der Grenzfläche kann sich eine etwa zehn Nanometer dicke Zwischenschicht aus nanokristallinem β -Siliziumkarbid bilden. Auch bei dieser Konfiguration wird eine direkte Ankopplung der Netzebenen an der Diamant-Siliziumkarbid- und an der Siliziumkarbid-Silizium-Grenzfläche beobachtet.

Leichte Verkipnungen des Diamantkornes um die $[110]$ -Zonenachse in bezug zur Orientierung des Silizium-Substrates äußern sich in einer veränderten Konfiguration der terminierenden Diamant-Netzebenen an der Grenzfläche zum Substrat. Während bei einem epitaktisch orientierten Diamantkorn die Zahl der an der Grenzfläche terminierenden (111) -Netzebenen mit der Zahl der terminierenden $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Netzebenen pro Längeneinheit übereinstimmt, unterscheidet sich diese Zahl im Falle eines verkippten Diamantkornes. Bei einer Verkipfung von beispielsweise 4° terminieren drei (111) -Netzebenen auf einer Periodenlänge von 1,92 nm und drei $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Netzebenen auf einer Periodenlänge von 2,69 nm.

Oft ist die Siliziumkarbid-Silizium- und die Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen facettiert. Bei einer epitaktischen Orientierungsbeziehung treffen an

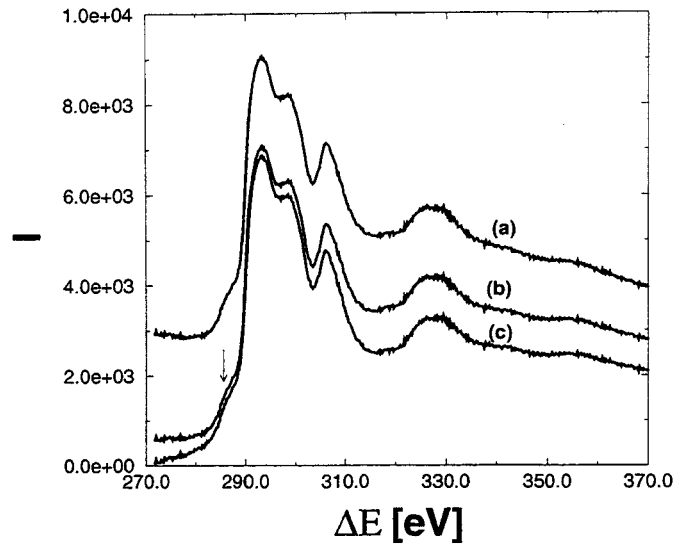


Abbildung 4.36: Energieverlustspektrum der Kohlenstoff-K-Absorptionskante an der Grenzfläche zwischen Diamant und dem β -Siliziumkarbid-Substrat einer Querschnittsprobe. (a) Unkorrigiertes Spektrum, (b) Spektrum nach Untergrundabzug und (c) Spektrum nach Untergrundabzug und Korrektur der Vielfachstreuung. Nebenmaximum bei 285,5 eV (Pfeil) deutet auf einen Anteil von sp^2 -gebundenem Kohlenstoff an der Grenzfläche hin; Probe 657.

der Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche im Mittel fünf Diamant $\{111\}$ -Netzebenen auf vier Siliziumkarbid $\{111\}$ -Netzebenen. Ein solches „5-zu-4“-Verhältnis bestimmt auch die Ankopplung der Netzebenen an der Siliziumkarbid-Silizium-Grenzfläche. Dadurch besteht zwischen den Netzebenen des Diamant- und des Siliziumgitters über die Vermittlung der Siliziumkarbid-Zwischenschicht ein Verhältnis von „25-zu-16“, welches nahe dem „3-zu-2“-Verhältnis der Netzebenenankopplung der direkt ankoppelnden Diamant-Silizium-Grenzfläche ist.

Dieses „5-zu-4“-Verhältnis der $\{111\}$ -Netzebenen bestimmt auch die Konfiguration der Netzebenen an der Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche nach Deposition von Diamant direkt auf β -Siliziumkarbid-Substrate. Einzelne Diamantkörner sind epitaktisch zum Substrat orientiert, die Grenzfläche ist oft parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen facettiert. An solch facettierten Grenzflächen besteht überwiegend eine direkte Ankopplung zwischen dem Diamant- und dem Siliziumkarbidgitter.

Zusätzlich zur direkten Ankopplung und zur Ankopplung über eine nanokristalline β -Siliziumkarbid-Zwischenschichten bilden sich Diamant-Substrat-Grenzflächen mit lokal auftretenden Einschlüssen amorpher Materials mit typischerweise lateralen Ausdehnungen kleiner als 50 nm und Schichtdicken von 6 – 10 nm. Diese amorphen Bereiche werden sowohl nach der Diamantdeposition auf Silizium-Substraten als auch auf Siliziumkarbid-Substraten beobachtet. Diese Zwischenschichten bestehen im wesentlichen aus amorphem Kohlenstoff. Dies führt zu den beobachteten charakteristischen Intensitätsmaxima bei 23,6 eV und bei 285,5 eV in den aufgenommenen Elektronenenergieverlustspektren solcher amorpher Bereiche. Lokal auftretende Zwischenschichten aus amorphem Kohlenstoff entstehen auch unter

optimierten Depositionsbedingungen bei Wachstumstemperaturen von 800 °C. Bei Depositionsbedingungen mit Wachstumstemperaturen von nur 550 °C haben sich allerdings ausge dehnte, amorphe Zwischenschichten von einigen hundert Nanometern Länge bei Schichtdicken von nur wenigen Nanometern gebildet.

4.3 Untersuchungen der Korngrenzen

Bei der Deposition von Diamant können gegenwärtig zwar Diamantfilme mit einem hohen Ausmaß an epitaktisch orientierten Diamantkörnern hergestellt werden, einkristalline Diamantschichten sind jedoch durch die chemische Gasphasendeposition zur Zeit nicht zu erreichen. Es werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der Untersuchungen von Korngrenzen in Diamantfilmen mit Schichtdicken bis zu etwa 15 μm vorgestellt.

Die am häufigsten zu beobachtende Korngrenze ist die Zwillingskorngrenze. Ihre Struktur wird am Anfang dieses Kapitels zusammen mit der Struktur von Stapelfehlern und der Zwillingskorngrenze höherer Ordnung, der $\Sigma=9$ -Korngrenze, vorgestellt. Im Anschluß folgt die Analyse der Kleinwinkelkorngrenzen, wie sie sich aus den hochauflösenden Gitterabbildungen in der [001]-Zonenachse ergibt. Bei diesen Untersuchungen wurden die {220}-Netzebenen vom Diamantgitter mit einem Netzebenenabstand von nur 1,26 Å atomar aufgelöst. Hochauflösende Gitterabbildungen von Großwinkelkorngrenzen in Diamantfilmen werden eine Facettierung parallel zu den {111}-Netzebenen zeigen. Wie in Kapitel 4.1.2 bereits gezeigt wurde, führt die Zugabe von Bor in das Plasma beim Wachstum von CVD-Diamantfilmen zum Überwachsen von Diamantkörnern durch ihre benachbarten Körner. In diesem Kapitel wird die Struktur der dabei entstehenden Kleinwinkelkorngrenzen analysiert. Zum Abschluß werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Korngrenzen mittels der Elektronenenergieverlustspektroskopie vorgestellt.

4.3.1 Zwillingskorngrenzen und Stapelfehler

Die am häufigsten auftretende Korngrenze in CVD-Diamantfilmen ist die Zwillingskorngrenze, die parallel zu den {111}-Netzebenen orientiert ist und auch als $\Sigma=3$ -Korngrenze bezeichnet wird. Zwillingskorngrenzen werden bereits in den Frühstadien der Diamantdeposition am Rande freistehender Diamantkörner gebildet, dies wurde bei der Behandlung der Frühstadien der Diamantdeposition in Abb. 4.6 vorgestellt. In geschlossenen Diamantfilmen mit Schichtdicken größer als etwa einhundert Nanometer sind die Zwillingskorngrenzen überwiegend zwischen den einzelnen, kolumnar wachsenden Diamantkörnern zu beobachten.

Abbildung 4.37 zeigt am Beispiel einer Hellfeldaufnahme linienförmige Kontrastfluktuationen am Rande eines Diamantkornes. Es wird die oberste Schicht des 500 nm dicken Diamantfilmes in dieser [001]-orientierten Aufsichtsprüfung durchleuchtet. Dort ist das dargestellte Diamantkorn nicht in direktem Kontakt mit benachbarten makroskopischen Diamantkörnern. Linienförmige Kontraste sind insbesondere am Rand und auf der rechten Seite zu beobachten, so als ob diese defektreiche Facette eine etwas größere projizierte Fläche als die anderen Oberflächenfacetten in dieser Aufnahme einnimmt. Detaillierte Analysen solcher planaren Defekte

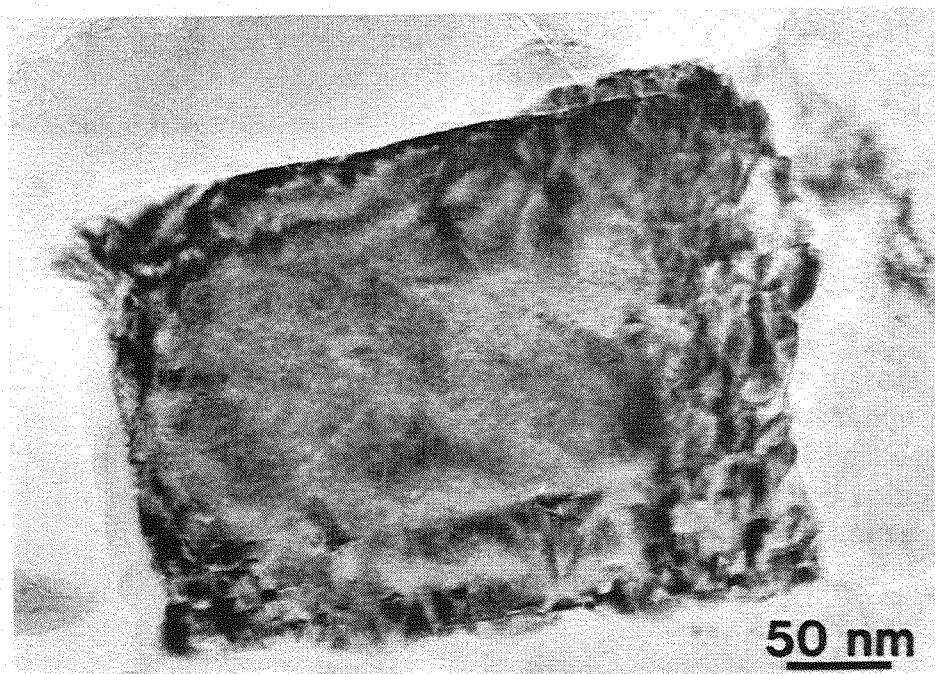


Abbildung 4.37: Planare Defekte am Rand eines Diamantkornes. TEM-Hellfeldaufnahme nahe der $[001]$ -Zonenachse; Probe D420.

mittels der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie zeigen die Bildungen von Zwillingskorngrenzen auf.

Die Übersichtsaufnahme in der Abb. 4.38 eines dünnen Probengebietes einer $[110]$ -orientierten Querschnittsprobe weist linienförmige Kontraststreifen in zwei Richtungen auf. Dies sind die Richtungen der beiden $\{111\}$ -Netzebenenscharen des Diamantgitters, welche senkrecht zur Zonenachse verlaufen. Die elektronenmikroskopische Abbildung von Zwillingskorngrenzen (*twin*, T) führt zu diesen linienförmigen Kontraststreifen innerhalb der Übersichtsaufnahmen. Durch die Projektion von mehreren nah benachbarten Zwillingskorngrenzen kann ein lamellenförmiger Kontrastverlauf (*twin lamella*, TL) verursacht werden, wie er parallel zu beiden $\{111\}$ -Netzebenenscharen auftritt. Einzelne Stapelfehler (SF) sind in Gebieten mit hoher Dichte an Zwillingskorngrenzen durch hochauflösende Gitterabbildungen zu beobachten. Solche Gitterabbildungen von Zwillingskorngrenzen und Stapelfehlern werden in den folgenden Abb. 4.39 und 4.40 dargestellt.

Auch aus dem eingefügten Feinbereichs-Beugungsbild in Abb. 4.38 können Hinweise auf Zwillingskorngrenzen entnommen werden. Die hellen Reflexe entsprechen den Positionen des Feinbereichs-Beugungsbildes der Matrix des in der $[110]$ -Zonenachse orientierten Diamantgitters. Elektronenbeugung an Kristallgebieten zwischen zwei Zwillingskorngrenzen führt zu zusätzlichen, schwächer ausgeprägten Reflexpositionen der $\{111\}$ -Netzebenen im Beugungsbild, welche sich von den Reflexpositionen der $\{111\}$ -Netzebenen der Matrix durch eine Rotation um die $[110]$ -Zonenachse um $70,5^\circ$ unterscheiden.

Die Struktur der Zwillingskorngrenzen ist der hochauflösenden Gitterabbildung in Abb. 4.39 zu entnehmen. Die Kristallbereiche der Matrix des Diamantgitters und die Bereiche zwischen den Zwillingskorngrenzen T_1 und T_2 sind in der $[110]$ -Zonenachse orientiert. Die Zwillings-

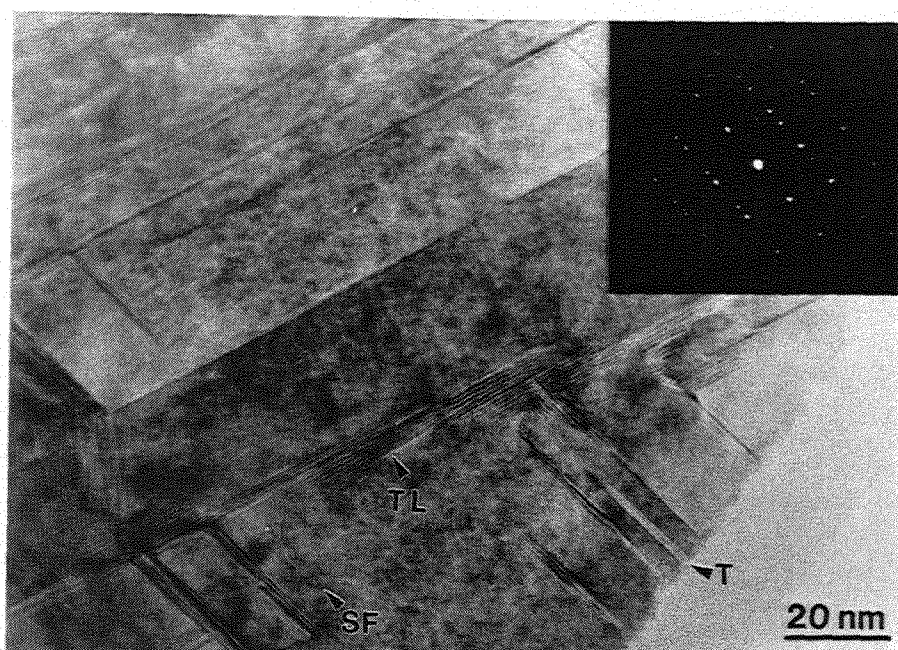


Abbildung 4.38: Übersichtsaufnahme eines Probegebietes mit Zwillingskorngrenzen (T), lamellenförmigen Kontraststreifen von Zwillingskorngrenzen (TL) und Stapelfehlern (SF). Eingefügt ist das Feinbereichs-Beugungsbild mit den Reflexen des Diamantgitters in der $[110]$ -Zonenachse sowie zusätzlichen, schwach ausgeprägten Reflexen der Kristallbereiche zwischen den Zwillingskorngrenzen. TEM-Hellfeldaufnahme in der $[110]$ -Zonenachse; Probe D619.

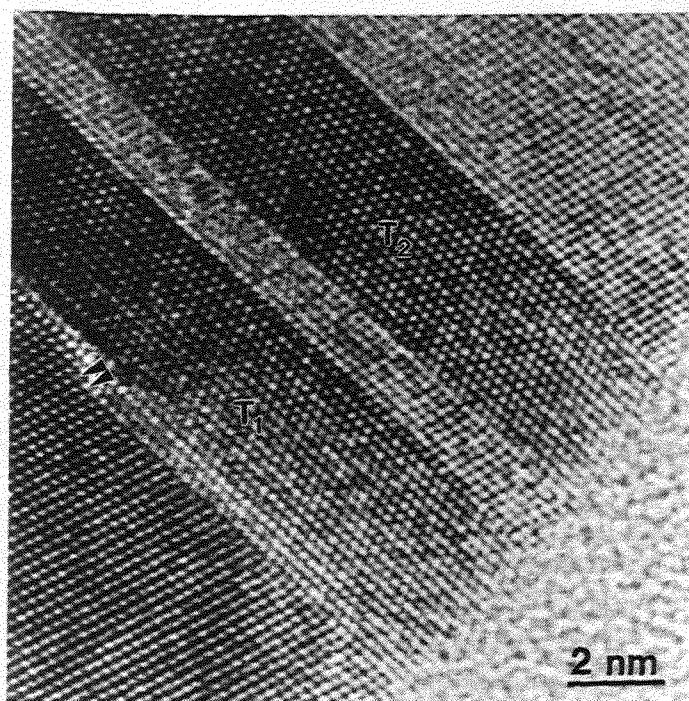


Abbildung 4.39: Zwillingskorngrenzen parallel zu den $(\bar{1}11)$ -Netzebenen im Diamant. Kristallbereiche zwischen den Zwillingskorngrenzen sind mit T_1 und T_2 bezeichnet. Die Doppelpfeile markieren einen Sprung um eine $(\bar{1}11)$ -Netzebenen einer Zwillingskorngrenze. Hochauflösende Gitterabbildung in der $[110]$ -Zonenachse; Probe D619.

korngrenzen verlaufen parallel zu den $(\bar{1}11)$ -Netzebenen des Diamantgitters. Der Doppelpfeil indiziert einen Sprung im Verlauf einer Zwillingskorngrenze um den Abstand einer $(\bar{1}11)$ -

Netzebene. Dadurch verringert sich die Breite des Kristallgebietes T_1 zwischen den beiden begrenzenden Zwillingskorngrenzen.

Ein Stapelfehler (SF) im Aufbau der $\{111\}$ -Netzebenen im Diamantgitter ist in Abb. 4.40 gezeigt. Die hochauflösende Gitterabbildung in Abb. 4.40(a) zeigt eine terminierende $(\bar{1}11)$ -

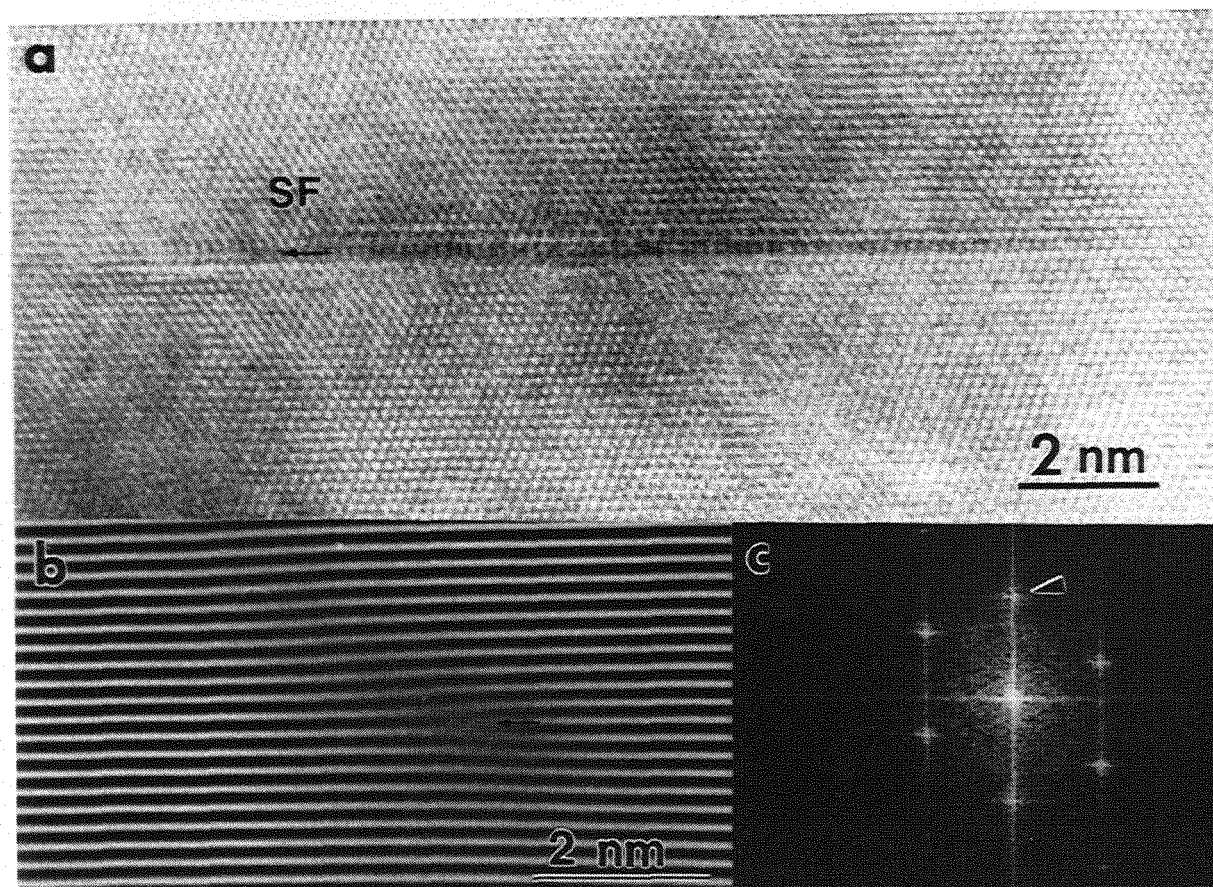


Abbildung 4.40: Stapelfehler (SF) im Diamant. (a) Der Pfeil markiert eine terminierende $(\bar{1}11)$ -Netzebene im Diamantgitter. Hochauflösende Gitterabbildung in der $[110]$ -Zonenachse. (b) Abbildung des unter (a) gezeigten Stapelfehlers durch Fourierfilterung und anschließender Bildsynthese mittels der $(\bar{1}11)$ -Reflexe. Die terminierende $(\bar{1}11)$ -Netzebene ist mit einem Pfeil markiert. (c) Fourierspektrum des experimentell ermittelten Bildes. Der zur Bildsynthese verwendete $(\bar{1}11)$ -Beugungsreflex des Diamantgitters ist mit einem Pfeil markiert; Probe D619.

Netzebene, die mit einem Pfeil markiert ist. Die korrekte „A-B-C“ Stapelfolge der $(\bar{1}11)$ -Netzebenen wird durch diese zusätzlich eingeschobene $(\bar{1}11)$ -Netzebene vom Typ „B“ unterbrochen. Der Burgers-Vektor dieser als Franksche Partialversetzung bezeichneten zusätzlich eingeschobenen $(\bar{1}11)$ -Netzebene beträgt $\frac{a}{3}(\bar{1}1\bar{1})$. Um diesen Stapelfehler zu verdeutlichen, wurde das Bild digitalisiert und anschließend ein Beugungsbild mittels der zweidimensionalen Fouriertransformation erstellt. Aus diesem Beugungsbild wurde für die Bildsynthese in Abb. 4.40(b) nur der $(\bar{1}11)$ -Reflex verwendet. In diesem gefilterten Bild wird sowohl die terminierende $(\bar{1}11)$ -Netzebene (Pfeil) als auch die Verbiegung der benachbarten $(\bar{1}11)$ -Netzebenen klar herausgestellt. Das aus dem digitalisierten Bild ermittelte Beugungsbild ist in Abb. 4.40(c) gezeigt, der zur Bildsynthese verwendete $(\bar{1}11)$ -Reflex des Diamantgitters ist mit einem Pfeil

markiert.

Abbildung 4.41 zeigt die hochauflösende Gitterabbildung eines Probengebietes mit $\Sigma=3$ -Korngrenzen (Zwillingskorngrenzen) und $\Sigma=9$ -Korngrenzen im Diamantgitter. Haben sich

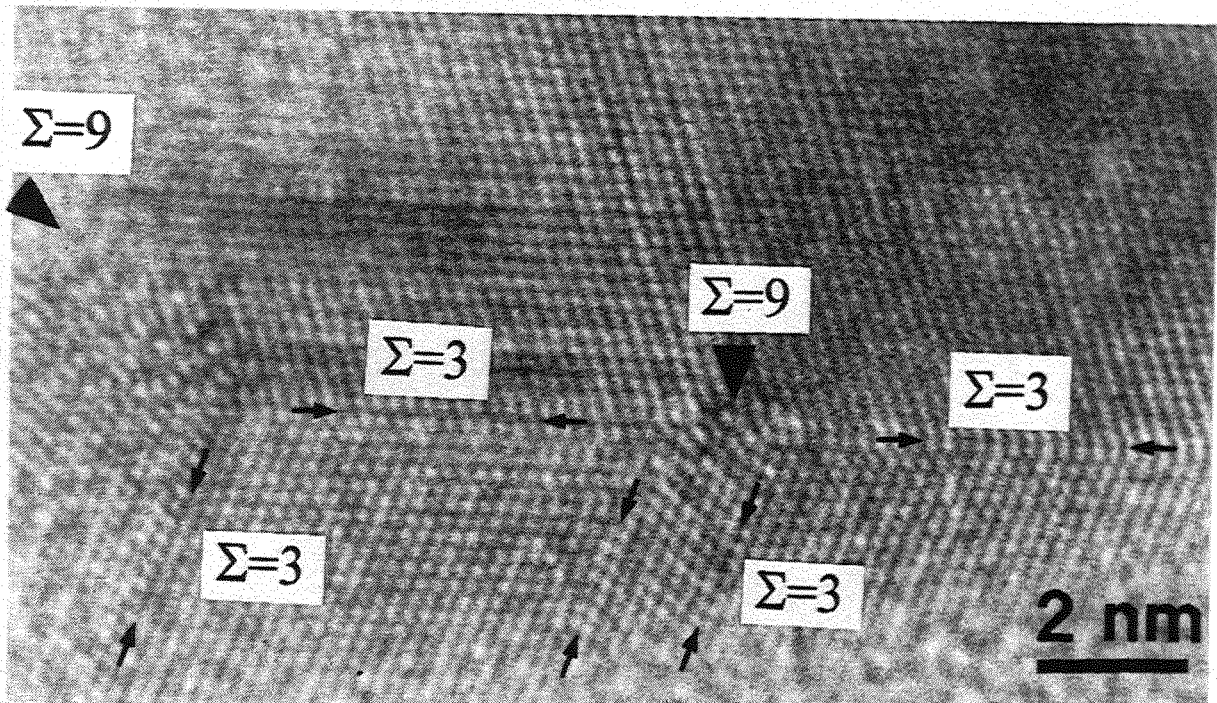


Abbildung 4.41: $\Sigma=3$ -Korngrenzen (Zwillingskorngrenzen, kleine Pfeile) und $\Sigma=9$ -Korngrenzen (große Pfeile) im Diamant. Hochauflösende Gitterabbildung in der $[110]$ -Zonenachse; Probe D451.

innerhalb eines 360° Vollkreises zwei Zwillingskorngrenzen mit unterschiedlichen Richtungen gebildet, so koppeln die Kristallbereiche unter Bildung einer weiteren Korngrenze wieder an. Diese Korngrenze ist eine Großwinkelkorngrenze und wird aufgrund der Koinzidenzeigenschaften der beiden begrenzenden Kristallbereiche als $\Sigma=9$ -Korngrenze bezeichnet. Wie bei der $\Sigma=3$ -Korngrenze sind auch bei der $\Sigma=9$ -Korngrenze die begrenzenden Kristallbereiche in der $[110]$ -Zonenachse orientiert. Während diese Kristallbereiche bei einer $\Sigma=3$ -Korngrenze um $70,5^\circ$ um die $[110]$ -Zonenachse verdreht sind, so sind sie bei der $\Sigma=9$ -Korngrenze um $31,5^\circ$ verdreht. Oft begrenzen zwei parallel zueinanderliegende $\Sigma=3$ -Korngrenzen einen Kristallbereich (unterer rechter Bildbereich in Abb. 4.41), so daß die lokale Kristallorientierung nur zwischen diesen beiden Zwillingskorngrenzen von der Matrix-Orientierung abweicht.

4.3.2 Kleinwinkelkorngrenzen

Kleinwinkelkorngrenzen zwischen Diamantkörnern mit Rotationswinkeln kleiner als 15° wurden in der $[110]$ -Zonenachse nahe der Diamant-Silizium-Grenzfläche und mit Rotationswinkeln kleiner als 6° in der $[001]$ -Zonenachse in größeren Schichtdicken von $10 - 15 \mu\text{m}$ beobachtet (Proben D620, ISTBor, ISTA0696, ISTB0696). Da die Kleinwinkelkorngrenzen in der $[001]$ -Zonenachse charakteristisch für einen optimierten Wachstumsprozeß von CVD-Diamantfilmen

sind und im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit erstmals mit der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie abgebildet werden konnten, wird ihre Struktur im folgenden detaillierter vorgestellt.

Kleinwinkelkorngrenzen sind in der Übersichtsaufnahme in Abb. 4.42 dargestellt. Der Dia-



Abbildung 4.42: Übersichtsaufnahme einer $12,5 \mu\text{m}$ dicken Aufsichtspröbe mit Kleinwinkelkorngrenzen zwischen den Diamantkörnern. TEM-Hellfeldaufnahme in der $[001]$ -Zonenachse; Probe D620.

mantfilm hat eine Schichtdicke von $12,5 \mu\text{m}$, und die einzelnen Diamantkörner haben an der Filmoberfläche laterale Ausdehnungen von etwa $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. Elektronenbeugungsaufnahmen der Diamantkörner haben ergeben, daß diese in der $[001]$ -Zonenachse orientiert sind. Die Kanten der Diamantkörner sind parallel zu den jeweiligen $\{110\}$ -Netzebenen ausgerichtet. Zwischen diesen Diamantkörnern deuten dunkle, linienförmige Kontraste auf die Existenz von Korngrenzen hin.

Eine solche Korngrenze ist bei höherer Vergrößerung in der Übersichtsaufnahme in Abb. 4.43 dargestellt. Beide Diamantkörner sind in der $[001]$ -Zonenachse orientiert. Scharf berandete, feine Linien kennzeichnen Segmente der Korngrenze, welche senkrecht zur

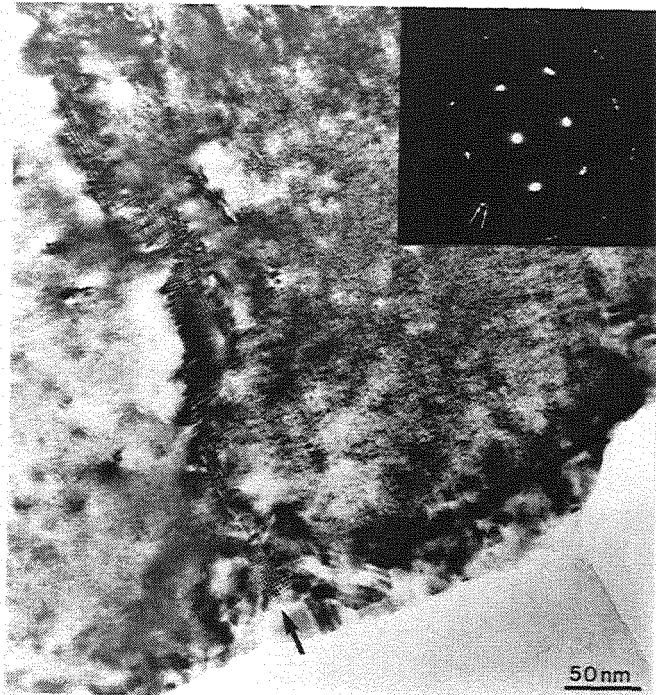


Abbildung 4.43: Übersichtsaufnahme einer Kleinwinkelkorngrenze (Pfeil) zwischen Diamantkörnern. Eingefügt: Feinbereichs-Beugungsbild der Diamantkörner um die Kleinwinkelkorngrenze in der $[001]$ -Zonenachse. Weiße Pfeile zeigen die Aufspaltung der Reflexpositionen der (040) -Netzebenen um 3° . TEM-Hellfeldaufnahme in der $[001]$ -Zonenachse; Probe D620.

Beobachtungsrichtung orientiert sind. Außerdem sind Abschnitte mit Moiré-Kontrast in der Übersichtsaufnahme zu erkennen, welche auf schräg in der dünnen TEM-Probe liegende Korngrenzen hindeuten. Das eingefügte Feinbereichs-Beugungsbild zeigt die hell erscheinenden Beugungsreflexe der $\{220\}$ - und der $\{400\}$ -Netzebenen der beiden Diamantkörner. Mit dem Pfeil sind die Beugungsreflexe der (040) -Netzebenen markiert, welche um 3° verdreht sind.

Eine hochauflösende Gitterabbildung der senkrecht zur Beobachtungsrichtung orientierten Segmente der Korngrenze ist in Abb. 4.44 dargestellt. Die Projektion der Atomsäulen in der $[001]$ -orientierten Probe führt zu einem quadratischen Muster der $\{220\}$ -Netzebenen. Der Abstand dieser $\{220\}$ -Netzebenen des Diamantgitters beträgt nur $1,26 \text{ \AA}$. In der Korngrenze terminierende (220) -Netzebenen sind mit einem Pfeil gekennzeichnet. Der mittlere Abstand dieser terminierenden (220) -Netzebenen beträgt $1,90 \text{ nm}$. Der projizierte Burgers-Vektor dieser terminierenden (220) -Netzebenen beträgt $\frac{a}{4}(1\bar{1}0)$. Aus der Richtung der $(2\bar{2}0)$ -Netzebenen der beiden Diamantkörner ist eine relative Verdrehung um die $[001]$ -Zonenachse von 3° zu entnehmen. Die Kleinwinkelkorngrenze besteht aus einem asymmetrischen und einem symmetrischen Teil, der im rechten Bildbereich der Abb. 4.44 lokalisiert ist. Aus solchen hochauflösenden Gitterabbildungen von Kleinwinkelkorngrenzen ist kein Hinweis auf die Existenz von Fremdphasen in den Korngrenzen zu entnehmen.

Abbildung 4.45 zeigt ein TEM-Hellfeldbild einer Korngrenze. Die Spur dieser Kleinwinkelkorngrenze verläuft entlang einer gebogenen Linie mit kreisförmigen und geraden Segmenten. Das eingefügte Feinbereichs-Beugungsbild zeigt die hellen Beugungsreflexe der $\{220\}$ - und der $\{040\}$ -Netzebenen der beiden Diamantgitter. Beide Gitter sind um 4° um die $[001]$ -Zonenachse relativ zueinander verdreht, die Aufspaltung der Beugungsreflexe der (040) -Netzebenen der beiden Diamantkörner ist durch die beiden weißen Pfeile im Feinbereichs-Beugungsbild hervorgehoben. Dunkle Linien innerhalb des gesamten Bildausschnittes mit Ausdehnungen zwischen $10\text{--}30 \text{ nm}$ deuten auf Spannungszentren innerhalb der Diamantkörner hin. Die hochauflösende

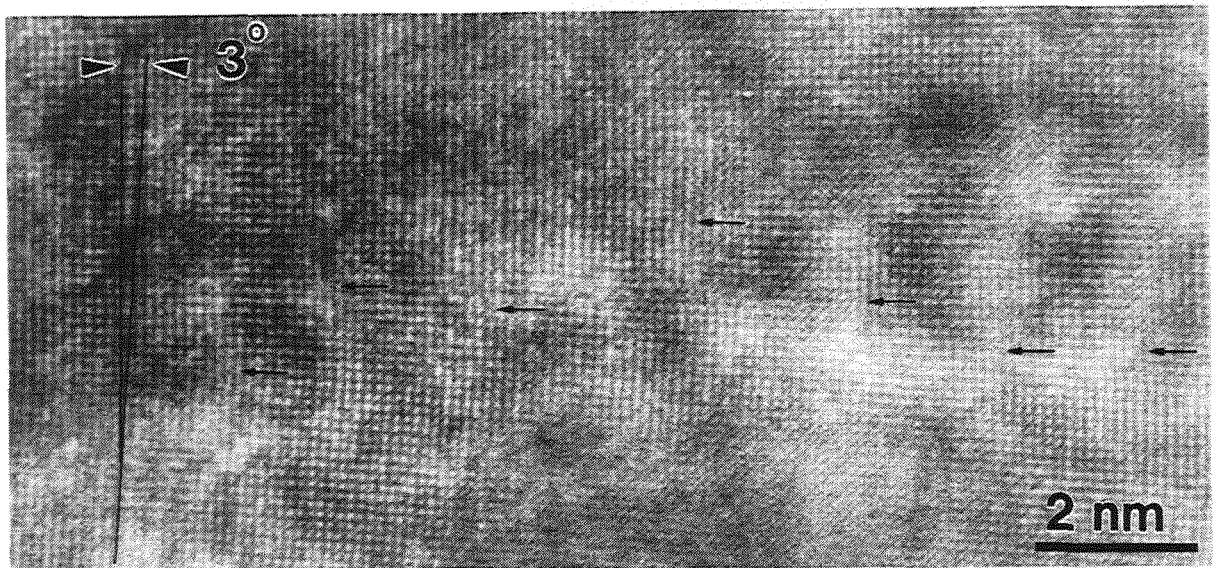


Abbildung 4.44: Atomare Struktur einer Kleinwinkelkorngrenze zwischen Diamantkörnern mit einem Rotationswinkel von 3° um die $[001]$ -Zonenachse. Terminierende (220) -Netzebenen sind mit einem Pfeil gekennzeichnet; Probe D620.

Gitterabbildung dieser Kleinwinkelkorngrenze ist in Abb. 4.46 dargestellt. Terminierende (220) -Netzebenen sind mit einem Pfeil markiert, deren mittlerer Abstand innerhalb der Kleinwinkelkorngrenze $1,6 \text{ nm}$ beträgt. Der projizierte Burgers-Vektor dieser terminierenden (220) -Netzebenen beträgt $\frac{a}{4}(1\bar{1}0)$. Auch aus dieser hochauflösenden Gitterabbildung einer Kleinwinkelkorngrenze in CVD-Diamantschichten sind keine Hinweise auf Fremdphasen wie z.B. amorpher Kohlenstoff zu entnehmen.

4.3.3 Großwinkelkorngrenzen

Eine hochauflösende Gitterabbildung mit einem Verkipfungswinkel von 38° ist in Abb. 4.47 gezeigt. Die zwei Diamantkörner sind in der $[110]$ -Zonenachse ausgerichtet, sind jedoch um einen Winkel von 38° um diese Zonenachse gegeneinander verkippt. Die Spur der Großwinkelkorngrenze verläuft entlang der hellen Kontrastlinie und weist Facettierungen parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen auf. Die Facetten sind parallel zu den (111) -Netzebenen des einen Diamantkornes (linke Bildhälfte) und parallel zu den $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Netzebenen des anderen Diamantkornes (rechte Bildhälfte). Im Abstand von nur wenigen Netzebenen von der Korngrenze sind kohärente Zwillingskorngrenzen innerhalb der beiden Diamantkörner präsent.

Ein weiteres Beispiel einer Großwinkelkorngrenze ist in den Abbildungen 4.48 und 4.49 gezeigt. Die Übersichtsaufnahme in Abb. 4.48 zeigt die Korngrenze (Pfeil) und auch die Zwillingskorngrenzen in der unmittelbaren Umgebung der Korngrenze, welche insbesondere im Diamantkorn D_2 als dunkle, parallel verlaufende Linien erscheinen. Die hochauflösende Gitterabbildung dieser Großwinkelkorngrenze ist in Abb. 4.49 dargestellt. Die beiden Diamantkörner D_1 und D_2 sind jeweils nahe der $[110]$ -Zonenachse orientiert. Ihre kristallographische Orientierung unterscheidet sich um den Verkipfungswinkel von 47° um diese Zonenachse. Die Großwinkel-

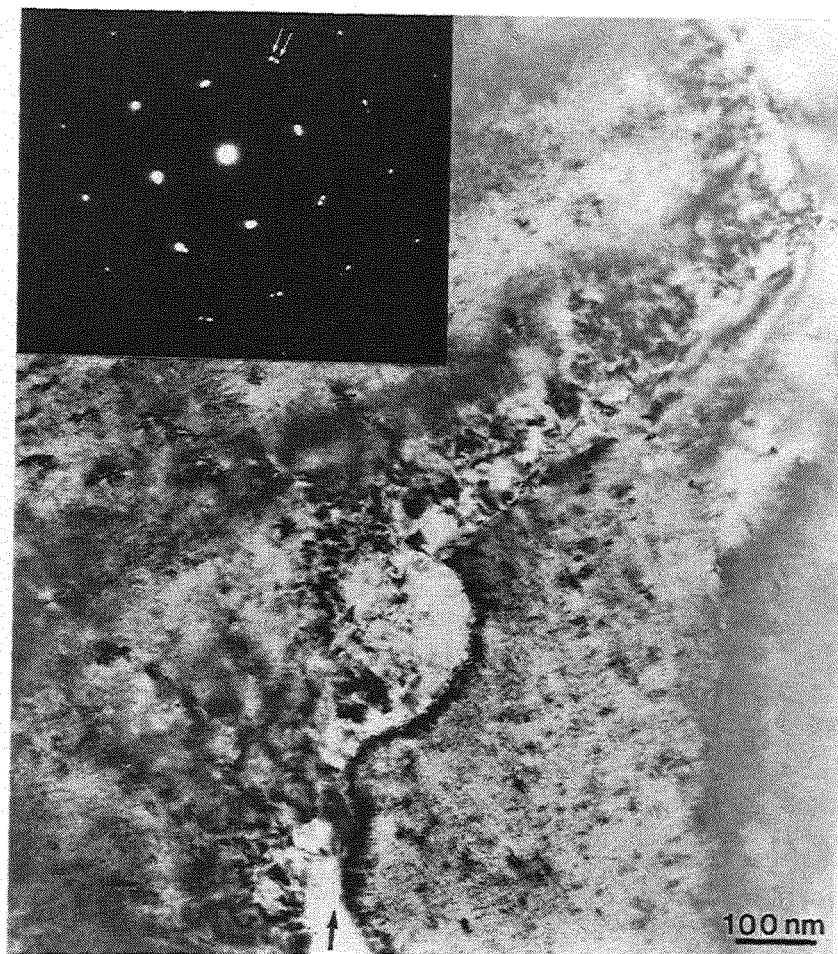


Abbildung 4.45: Übersichtsaufnahme einer Kleinwinkelkorngrenze (Pfeil) zwischen Diamantkörnern. Eingefügt: Feinbereichs-Beugungsbild der beiden Diamantkörner. Die weißen Pfeile zeigen die Aufspaltung der Reflexpositionen der (040)-Netzebenen um 4° . TEM-Hellfeldaufnahme in der [001]-Zonenachse; Probe D620.

korngrenze (Pfeil) verläuft nahezu parallel zur Wachstumsrichtung, sie ist jedoch nicht parallel zu niedrig indizierten Netzebenen der beiden Diamantkörner facettiert. Im Diamantkorn D₂ sind kohärente Zwillingskorngrenzen parallel zu den ($\bar{1}\bar{1}1$)-Netzebenen zu erkennen.

4.3.4 Korngrenzen im Bor-dotierten Diamant

Bei Deposition einer Diamantschicht unter Zugabe von Bor in die Gasphase auf einen CVD-Diamantfilm ändert sich die Orientierung der Korngrenzen (Kapitel 4.1.2). Ein Beispiel solch einer Kleinwinkelkorngrenze ist in Abb. 4.50 gezeigt. Diese Korngrenze ist nahe der Oberfläche ($< 1 \mu\text{m}$) der Querschnittsprobe lokalisiert, stammt also aus einem unter Bor-Zugabe gewachsenen Bereich des Diamantfilmes. Das Rechteck markiert einen Bereich der Korngrenze, der als hochauflösende Gitterabbildung vergrößert in Abb. 4.51 dargestellt ist. Durch die Zugabe von Bor zum Methan-Wasserstoffplasma wird das Korn D1 von seinem benachbarten Korn D2 überwachsen. Es bildet sich eine Kleinwinkelkorngrenze aus. Das Korn D1

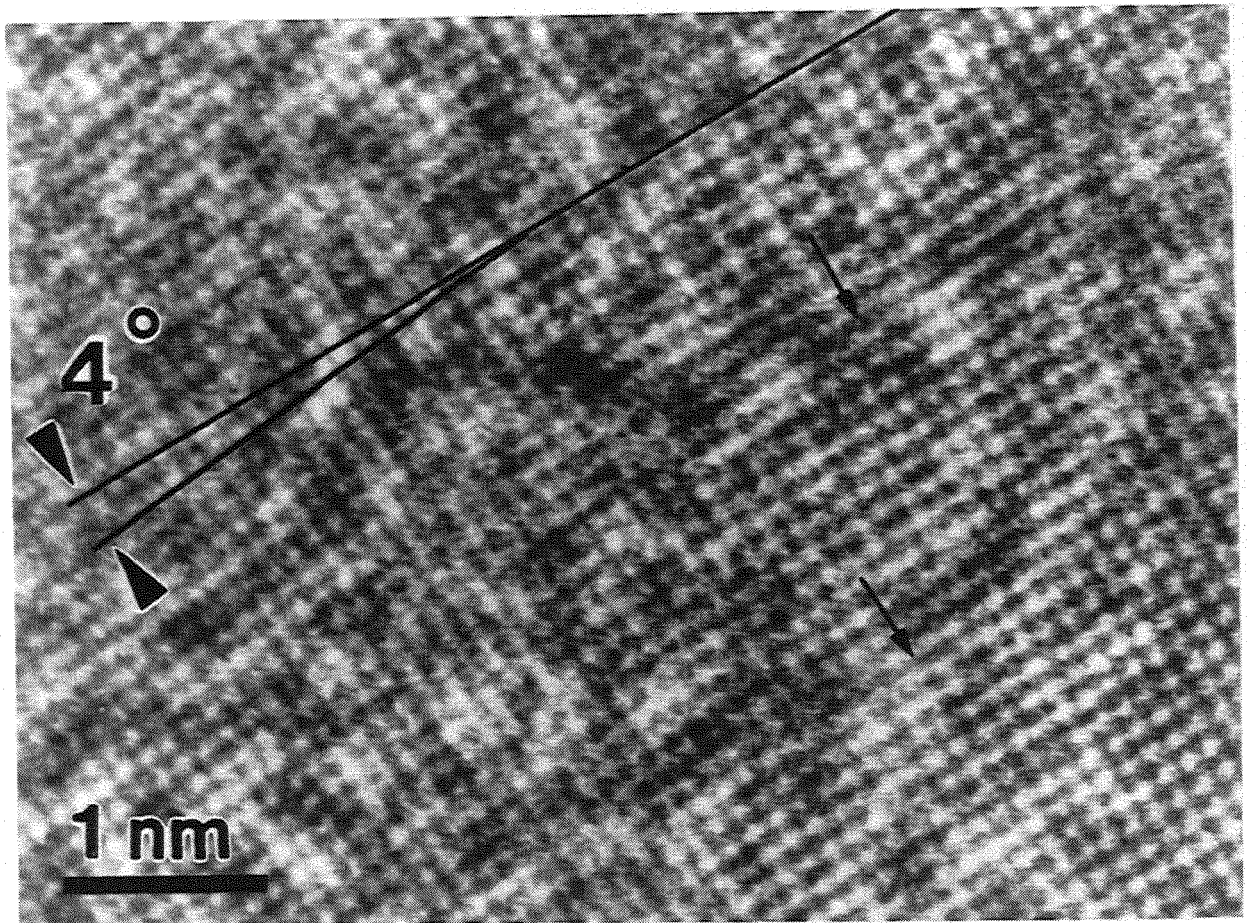


Abbildung 4.46: Atomare Struktur einer asymmetrischen Kleinwinkelkorngrenze zwischen Diamantkörnern mit einem Rotationswinkel von 4° um die $[001]$ -Zonenachse. Terminierende (220) -Netzebenen sind mit einem Pfeil gekennzeichnet; Probe D620.

ist in bezug zum Korn D2 um $5,5^\circ$ um die $[110]$ -Zonenachse verdreht. Die Korngrenze ist teilweise facettiert. Die Facetten verlaufen parallel zu den (001) -Netzebenen, z.B. Korngrenze im mit A markierten Bereich in Abb. 4.51, oder parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen, wie z.B. an der mit B markierten Facette in Abb. 4.51. Hinweise auf Agglomerationen von Fremdphasen an der Korngrenze sind weder aus den hochauflösenden Gitterabbildungen noch aus Elektronenenergieverlustspektren an solchen Korngrenzen zu entnehmen.

4.3.5 Elektronenenergieverlustspektroskopie an Korngrenzen

Mittels der Elektronenenergieverlustspektroskopie konnte amorpher Kohlenstoff nur noch an Korngrenzen nanokristalliner Diamantkörner nachgewiesen werden, die nach einer Wachstumsphase von einer Stunde noch zwischen nahezu epitaktisch orientierten Diamantkörnern in Aufsichtsprüben zu beobachten sind. Die Schichtdicke solcher Diamantfilme beträgt etwa 500 nm. Unter optimierten Wachstumsbedingungen haben sich nach einer Schichtdicke von etwa $10\ \mu\text{m}$ Korngrenzen ausgebildet, an denen kein signifikant erhöhter Anteil an amorphem Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte. Im folgenden wird jeweils ein Beispiel eines

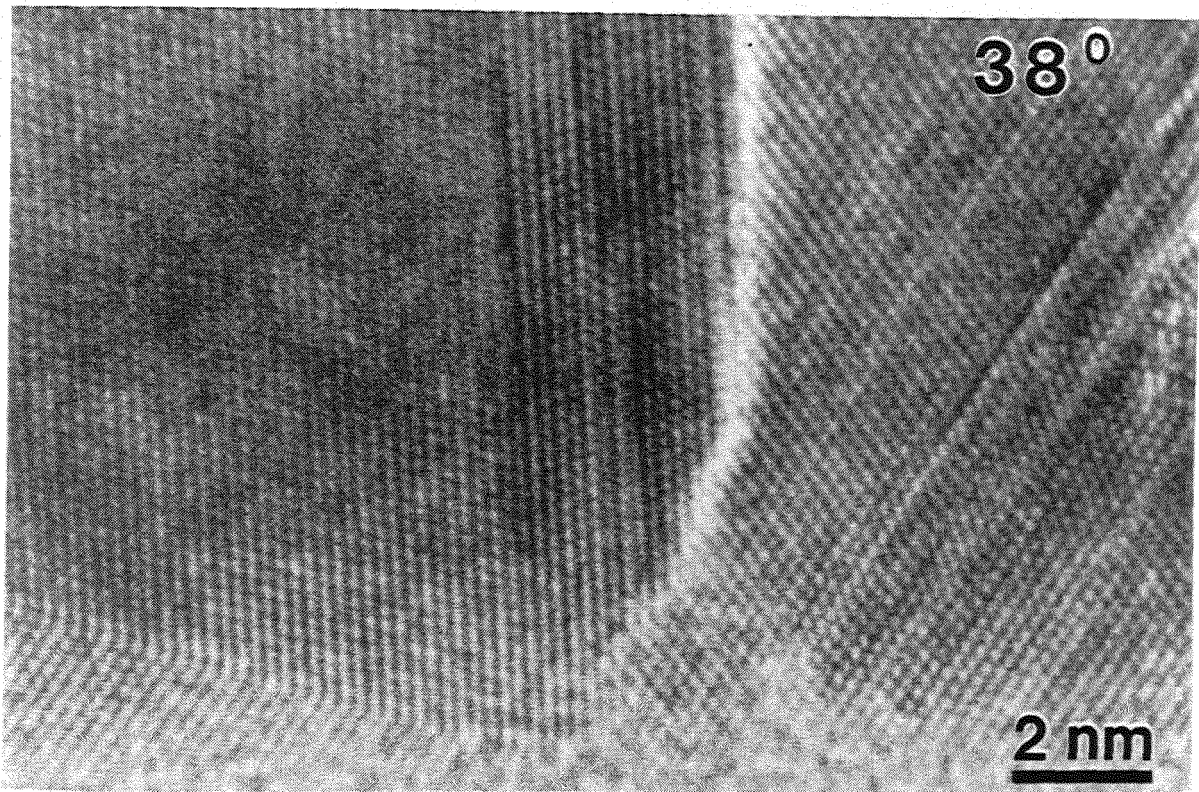


Abbildung 4.47: Großwinkelkorngrenze zwischen Diamantkörnern mit einem Rotationswinkel von 38° um die $[110]$ -Zonenachse. Die Korngrenze ist teilweise parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen des linken und des rechten Diamantkornes facettiert. Segmente der Großwinkelkorngrenze sind leicht zur Probennormalen geneigt. Hochauflösende Gitterabbildung in der $[110]$ -Zonenachse; Probe D451.

Elektronenenergieverlustspektrums mit und ohne Hinweis auf amorphem Kohlenstoff gezeigt. Eine Hellfeldaufnahme einer Aufsichtsprüfung eines 500 nm Diamantfilmes ist in Abb. 4.37 gezeigt worden. Zwischen den größeren Diamantkörnern (Bildmitte) ist die Oberflächenmorphologie durch eine nanokristalline Schicht mit schwachem Beugungskontrast geprägt. Das in Abb. 4.52 gezeigte Elektronenenergieverlustspektrum ist an einer solchen nanokristallinen Diamantschicht einer Aufsichtsprüfung eines 500 nm Filmes entstanden. Es wird der Elektronenenergieverlust an der Kohlenstoff-K-Absorptionskante gezeigt. In der Abb. 4.52 ist das aufgenommene Spektrum (a), das Spektrum nach Untergrundabzug (b) sowie das Spektrum nach Untergrundabzug und Korrektur der Vielfachstreuung mittels der Fourier-Ratio-Methode (c) dargestellt. Deutlich ist das Nebenmaximum bei 285,5 eV zu erkennen, welches charakteristisch für den Elektronenenergieverlust von amorphem Kohlenstoff ist. Im Bereich nanokristalliner Diamantkörner wird daher an Aufsichtsprüfungen von 500 nm dicken Diamantfilmen ein signifikanter Anteil von amorphem Kohlenstoff nachgewiesen.

Die chemische Komposition der Großwinkelkorngrenze von 47° wurde an einem etwa $10\ \mu\text{m}$ Diamantfilm mittels der Elektronenenergieverlustspektroskopie nach Aufbereitung als dünne Querschnittsprüfung analysiert. Die hochauflösende Gitterabbildung ist in Abb. 4.49 gezeigt worden. Die Elektronenenergieverlustspektroskopie wurde ungefähr am Ort des die Korn-

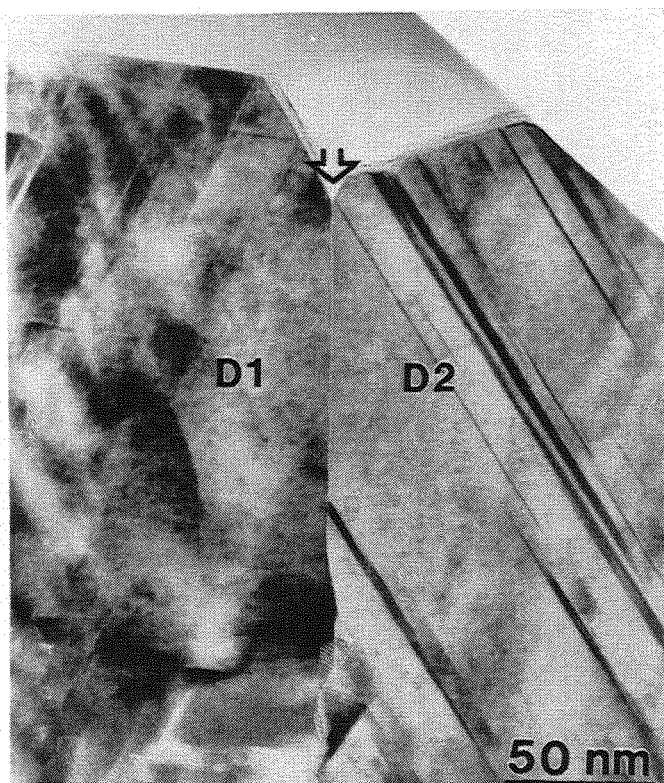


Abbildung 4.48: Großwinkelkorngrenze (Pfeil) zwischen den Diamantkörnern D₁ und D₂ in einer Schichtdicke von 8 μm . TEM-Hellfeldaufnahme in der [110]-Zonenachse; Probe ISTBor.

grenze markierenden Pfeils in Abb. 4.49 durchgeführt. Abbildung 4.53 zeigt das zugehörige Elektronenenergieverlustspektrum, das bezüglich der Vielfachstreuung mittels der Fourier-Log-Methode korrigiert worden ist. Intensitätsmaxima bei 33,8 eV und bei 24 eV deuten auf Volumen- und Oberflächenplasmonenanregungen im Diamantgitter hin. Es gibt keine Hinweise auf signifikante Anteile von amorphem Kohlenstoff in dieser Korngrenze.

4.3.6 Übergreifende Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Strukturen von Zwillingskorngrenzen, Stapelfehler, Klein- und Großwinkelkorngrenzen in Diamantfilmen untersucht. Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengefaßt.

Die Zwillingskorngrenze ist der überwiegend zu beobachtende Kristallbaufehler in CVD-Diamantfilmen. Zwillingskorngrenzen sind parallel zu den {111}-Netzebenen des Diamantgitters orientiert und haben sich besonders häufig am Rande eines Diamantkornes in der Nähe von Klein- oder Großwinkelkorngrenzen ausgebildet. Gelegentlich sind Zwillingskorngrenzen höherer Ordnung, wie z.B. die $\Sigma=9$ -Korngrenze, beobachtet worden. In einzelnen Diamantkörnern haben sich Stapelfehler auf den {111}-Netzebenen formiert.

Kleinwinkelkorngrenzen wurden in der [110]-Zonenachse und in der [001]-Zonenachse beobachtet. Unter optimierten Bedingungen deponierte Diamantfilme weisen bei einer Schichtdicke zwischen 10 – 15 μm eine Vielzahl nahezu epitaktisch orientierter Diamantkörner mit einer Oberfläche von etwa 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ auf. Zwischen diesen orientierten Diamantkörnern haben sich

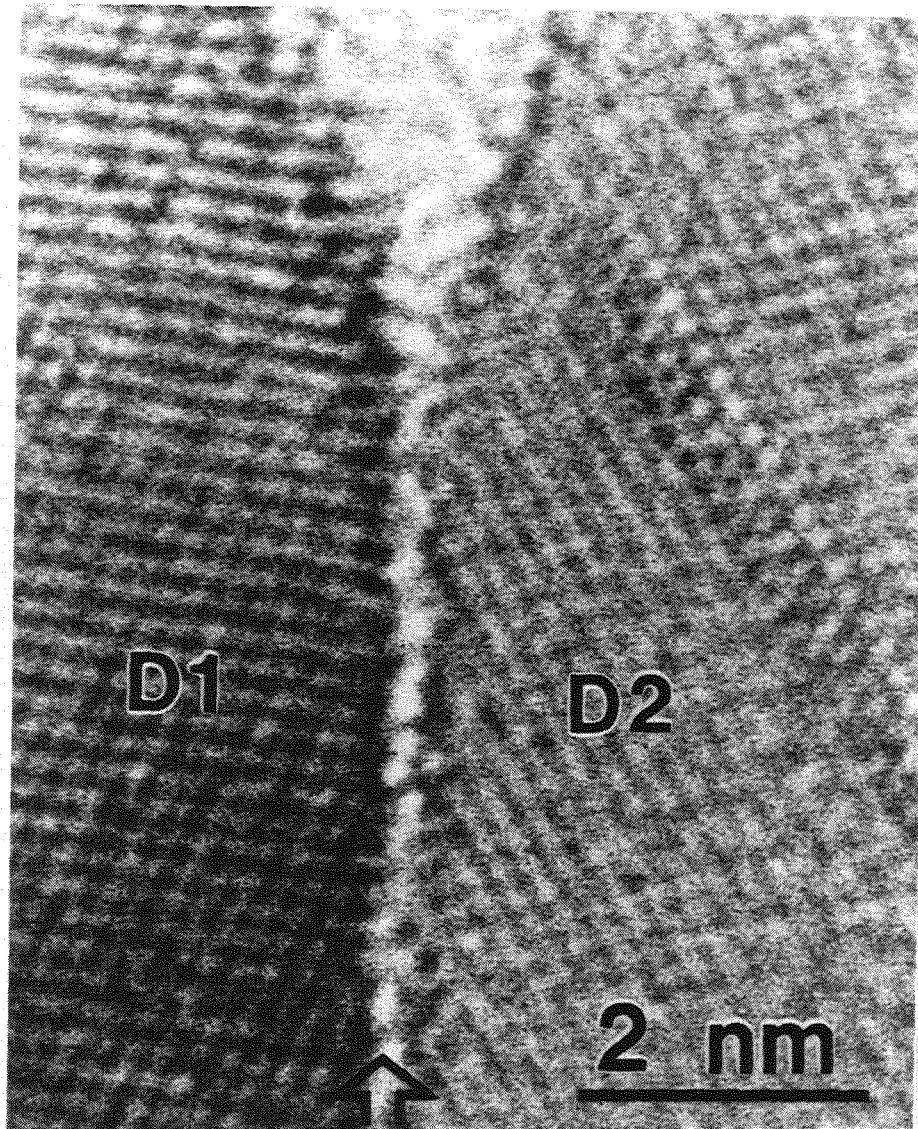


Abbildung 4.49: Großwinkelkorngrenze (Pfeil) mit einem Rotationswinkel von 47° um die $[110]$ -Zonenachse zwischen den Diamantkörnern D_1 und D_2 . Hochauflösende Gitterabbildung in der $[110]$ -Zonenachse; Probe ISTBor.

Kleinwinkelkorngrenzen mit Verdrehungswinkeln bis zu 6° um die $[001]$ -Zonenachse ausgebildet. Erstmals konnten in dieser Arbeit hochauflösende Gitterabbildungen dieser Kleinwinkelkorngrenzen angefertigt werden. Hierbei wurden die $\{220\}$ -Netzebenen des Diamantgitters mit einem Netzebenenabstand von $1,26 \text{ \AA}$ atomar aufgelöst. Die Kleinwinkelkorngrenze wird durch terminierende $\{220\}$ -Netzebenen des Diamantgitters gebildet. Ihr projizierter Burgers-Vektor beträgt $\frac{a}{4} \langle 110 \rangle$. Aus den hochauflösenden Gitterabbildungen ist kein Hinweis auf amorphe Fremdphasen innerhalb der Kleinwinkelkorngrenze zu entnehmen.

Auch Großwinkelkorngrenzen mit Verkipfungswinkeln von etwa 40° wurden mittels der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie abgebildet. Teilweise sind diese Großwinkelkorngrenzen parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen der beiden Diamantkörner facettiert.

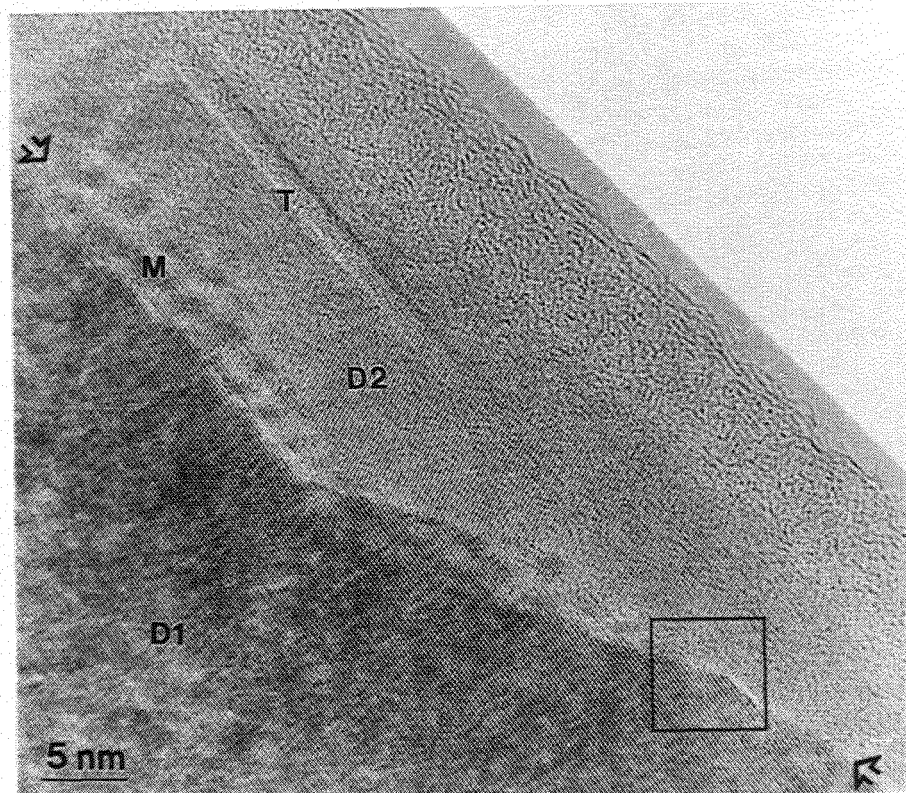


Abbildung 4.50: Kleinwinkelkorngrenze zwischen den Diamantkörnern D₁ und D₂ an der Schichtoberfläche einer Querschnittsprobe. Übersichtsabbildung einer HRTEM-Aufnahme in der [110]-Zonenachse; Probe ISTBor.

Durch die Zugabe von Bor in das Plasma beim Wachstum mittels der chemischen Gasphasen-deposition von Diamant können Kleinwinkelkorngrenzen induziert werden. Dies führt zu einem Überwachsen von Diamantkörnern durch ihre benachbarten Diamantkörner an der Filmoberfläche. Nach der Deposition eines etwa 10 μm nominell undotierten Diamantfilmes haben sich bei dem anschließenden Wachstum der Oberflächenschicht unter Zugabe von Bor in das Plasma Kleinwinkelkorngrenzen ausgebildet. Aus der Analyse dieser Korngrenzen mittels der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie folgt, daß die Korngrenzen teilweise parallel zu den (001)- und zu den {111}-Netzebenen facettiert sind. Die beobachteten Verkipfungswinkel um die [110]-Zonenachse betragen bis zu 6°.

Die Korngrenzen im Diamantfilm wurden mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie auf mögliche Fremdphasen untersucht. Nur in Aufsichtspröben dünner Diamantfilme mit Schichtdicken von 500 nm konnte im Bereich lokal gebildeter, nanokristalliner Diamantkörner ein signifikanter Anteil an amorphem Kohlenstoff anhand des Elektronenenergieverlustes an der Kohlenstoff-K-Absorptionskante nachgewiesen werden. Untersuchungen von Korngrenzen in Schichtdicken von 10 – 15 μm zeigen nur das reine Spektrum vom Diamant und liefern keine Hinweise auf Fremdphasen.

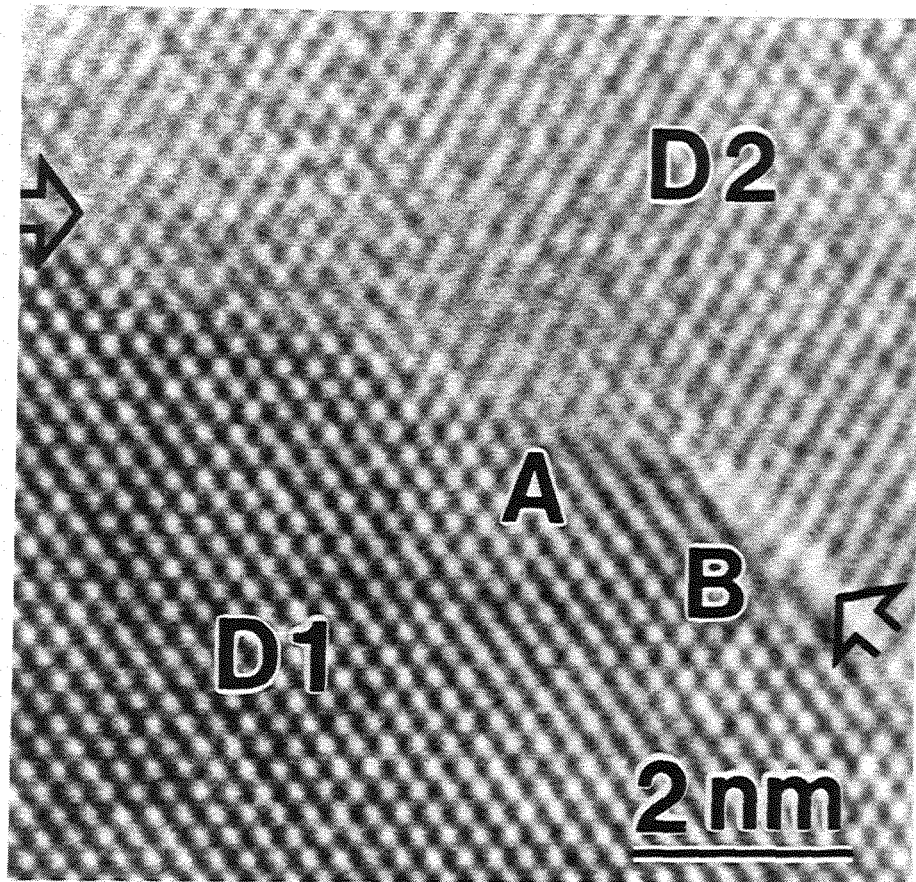


Abbildung 4.51: Kleinwinkelkorngrenze zwischen Diamantkorn D1 und D2. Diamantkorn D1 ist in bezug zu D2 um $5,5^\circ$ um die $[110]$ -Zonenachse verdreht. Teilbereiche der Korngrenze sind parallel zu den (001) -Netzebenen (A) oder parallel zu den $(1\bar{1}1)$ -Netzebenen (B) facettiert. Hochauflösende Gitterabbildung in der $[110]$ -Zonenachse; Probe ISTBor.

4.4 Korrelation der mikrostrukturellen mit makroskopischen, physikalischen Eigenschaften

Die bisher vorgestellten Ergebnisse zeigen ein Bild von den mikrostrukturellen Eigenschaften dünner CVD-Diamantfilme auf. Die Mikrostruktur wird im folgenden mit thermischen und mechanischen Eigenschaften dieser CVD-Diamantfilme sowie mit Ergebnissen aus Untersuchungen der Oberflächen mit der Rasterkraftmikroskopie verglichen, wie sie im Rahmen des BMBF-Projektes von unseren Kooperationspartnern der Daimler Benz AG, der Abteilung für Elektronische Bauelemente der Universität Ulm und des Fraunhofer-Instituts für Schicht- und Oberflächentechnik in Braunschweig untersucht wurden. Die Eigenspannung von Diamantschichten unterschiedlicher Dicke wurde von der Arbeitsgruppe am Institut für keramische Komponenten im Maschinenbau durch röntgenographische Spannungsanalysen ermittelt. Diese Meßmethode ist im Anhang B beschrieben.

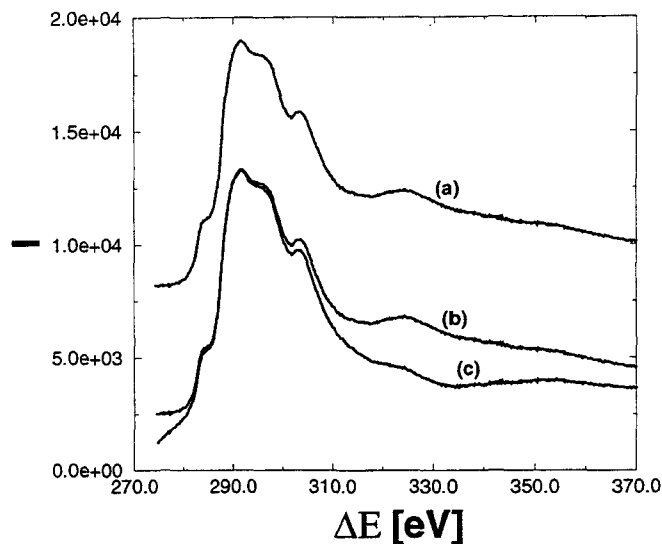


Abbildung 4.52: Elektronenenergieverlustspektrum der Kohlenstoff K-Absorptionskante einer Aufsichtspröbe eines 500 nm dicken Diamantfilmes. (a) Unkorrigiertes Spektrum, (b) Spektrum nach Untergrundabzug und (c) Spektrum nach Untergrundabzug und Korrektur der Vielfachstreuung; Probe D 619.

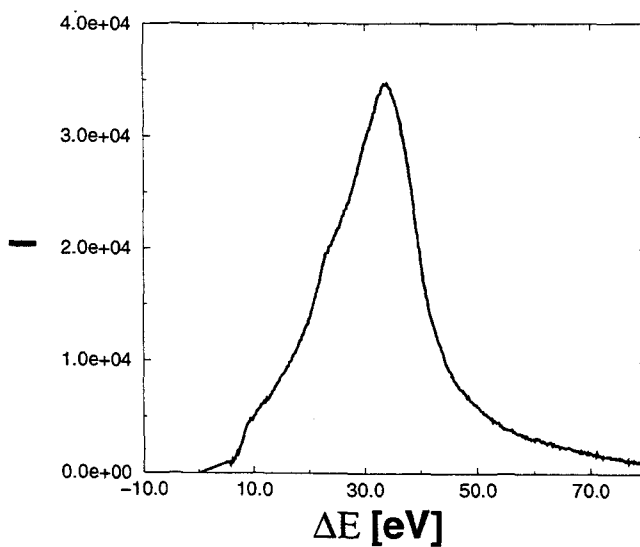


Abbildung 4.53: Plasmonen-Energieverlust im Bereich der Diamant-Diamant-Korngrenze. Das Energieverlustspektrum ist mittels der Fourier-Log-Methode bezüglich der Vielfachstreuung korrigiert; Probe ISTBor.

4.4.1 Korrelation mit thermischen Eigenschaften

Um die Auswirkung der mikroskopisch mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestimmten Grenzflächenstruktur auf die makroskopisch gemessene Wärmeleitfähigkeit zu untersuchen, wurden beide Untersuchungen erstmals an den gleichen Diamantfilmen durchgeführt. Unter optimierten Depositionsbedingungen hergestellte, hochorientierte Diamantfilme besitzen einen deutlich geringeren Anteil an amorphen Grenzflächenphasen als Diamantschichten, die unter niedrigen Wachstumstemperaturen deponiert wurden. An beiden Typen wurden die thermischen Widerstände und Leitfähigkeiten senkrecht zur Grenzfläche, R_{\perp} und k_{\perp} , photothermisch bestimmt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Technik wird in den Arbeiten von Goodson et al. und Käding et al. gegeben [Goo95, Käd95].

Optimierte Diamantfilme zeichnen sich durch einen hohen Anteil direkter Gitterankopplungen an der Grenzfläche und durch einen hohen Anteil an nahezu epitaktisch orientierten Diamantkörnern aus. Eine Grenzflächenstruktur optimierter Diamantfilme mit direkter Ankopplung wurde z.B. für die Probe D619 in Abb. 4.27 gezeigt. Das Diamantgitter koppelt über das Siliziumkarbidgitter direkt an das Siliziumgitter. Solche Filme weisen sehr hohe thermische Leitfähigkeiten auf, die insbesondere für Anwendungen als Wärmesenken in elektronischen Bauelementen interessant sind. Im Gegensatz hierzu ist die Grenzfläche der bei niedriger Wachstumstemperatur deponierten Probe C31/b, durch eine lateral weit ausge dehnte dünne amorphe Zwischenschicht charakterisiert, wie sie in Abb. 4.28 gezeigt wurde.

Abbildung 4.54 zeigt den thermischen Widerstand R_{\perp} senkrecht zur Schichtebene als Funktion der Schichtdicke für kolumnar gewachsene und für hochorientierte Diamantfilme. Die Diamantschichten wurden bei den Wachstumstemperaturen 500 °C, 550 °C und 800 °C deponiert. Die durchgezogene gerade Linie repräsentiert einen von der Schichtdicke abhängigen, mittleren Wert für den thermischen Widerstand und ist durch lineare Regression der Meßergebnisse der kolumnar gewachsenen Diamantschichten entstanden. Diese wurden unter identischen Bedingungen bei einer Wachstumstemperatur von 550 °C deponiert. Mit zunehmender Schichtdicke ist der thermische Widerstand der hochorientierten Diamantfilme mit Widerständen von $R_{\perp} = 0,9 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ K/W}$ bei einer Schichtdicke von $2,7 \mu\text{m}$ deutlich geringer als der thermische Widerstand der Niedertemperaturprobe von $R_{\perp} = 3,0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ K/W}$ bei einer Schichtdicke von $2,5 \mu\text{m}$.

Direkt können die mikrostrukturellen Eigenschaften mit den thermischen Grenzflächeneigenschaften für die hochorientierten Diamantschicht der Probe D619 (Wachstumstemperatur von 800 °C, Schichtdicke $0,6 \mu\text{m}$) und für die Diamantschicht der Probe C31/b (Wachstumstemperatur von 550 °C, Schichtdicke $1,8 \mu\text{m}$) korreliert werden. Mikrostrukturell ist die Grenzfläche der Probe D619 durch eine Vielzahl direkter Ankopplungen des Diamantgitters an das Siliziumkarbidgitter charakterisiert, welches seinerseits direkt an das Gitter des Silizium-Substrates ankoppelt. Ihr Grenzflächenwiderstand beträgt $R_{\perp} = 0,4 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ K/W}$. Für die Grenzflächenwiderstände der hochorientierten Diamantfilme mit Schichtdicken von $0,6 \mu\text{m}$, $2,7 \mu\text{m}$, $4,0 \mu\text{m}$ sind die thermischen Widerstände kleiner als $R_{\perp} = 0,8 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ K/W}$. Im Gegensatz hierzu ist die Grenzfläche der Probe C31/b mit einer Schichtdicke von $1,8 \mu\text{m}$ durch lateral ausgedehnte, amorphe Zwischenschichten von etwa drei Nanometern Breite charakterisiert. Der gemessene Grenzflächenwiderstand R_{\perp} dieser Probe beträgt $1,4 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ K/W}$ und ist damit deutlich größer als die Grenzflächenwiderstände der hoch-

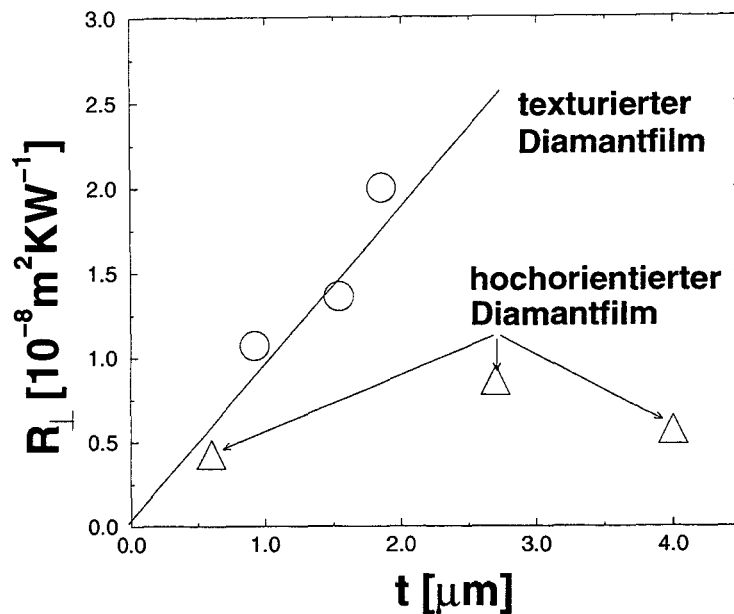


Abbildung 4.54: Thermischer Widerstand R_{\perp} texturierter Diamantfilme mit Wachstumstemperaturen von 500°C (Δ), von 550°C (\circ) und von hochorientierten Diamantfilmen mit Wachstumstemperaturen von 800°C (\diamond). Die durchgezogene Linie zeigt den mittleren, thermischen Widerstand von texturiert gewachsenen Diamantfilmen an [Ver97].

orientierten Diamantfilme.

Eine weitere Korrelation der mikrostrukturellen und der thermischen Eigenschaften ist aufgrund der kolumnaren Struktur der Diamantfilme möglich. Unter optimierten Bedingungen deponierte CVD-Diamantfilme wachsen kolumnar. Abbildung 4.12 zeigte anhand einer TEM-Querschnittsaufnahme das kolumnare Wachstum der Diamantkörner nach einer kurzen Wachstumszeit von einer Stunde mit einer Schichtdicke von 500 nm . Abbildung 4.14 zeigt das kolumnare Wachstum eines hochorientierten Diamantfilmes in der späten Wachstumsphase mit einer Schichtdicke von ca. $10 \mu\text{m}$. Bei dieser Schichtdicke haben die Diamantkörner nur laterale Ausdehnungen von $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. In Abb. 4.55 ist die laterale und die vertikale thermische Leitfähigkeit k_{\perp} und k_{\parallel} für Diamantfilme mit Wachstumstemperaturen zwischen 500°C und 800°C aufgetragen. Die vertikale Leitfähigkeit senkrecht zur Grenzfläche und damit entlang der Wachstumsrichtung ist deutlich größer als die laterale Leitfähigkeit. Die thermische Anisotropie k_{\perp}/k_{\parallel} beträgt für hochorientierte Diamantfilme ungefähr einen Faktor zehn.

4.4.2 Diamantdeposition unter Zugabe von Bor: Korrelation mit Kristallorientierungen an der Filmoberfläche

Durch die Zugabe von Bor während des Wachstums von Diamant verändert sich die Kristallorientierung an der Oberfläche des Diamantfilmes. Diamantkörner werden von ihren Nach-

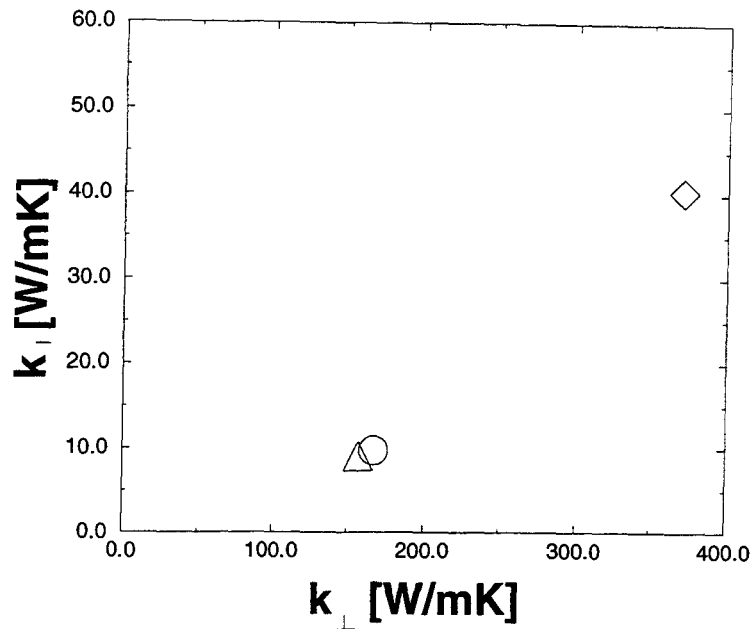


Abbildung 4.55: Vergleich der vertikalen, k_{\perp} , mit der lateralen thermischen Leitfähigkeit, k_{\parallel} , in dünnen Diamantfilmen unterschiedlicher Depositionstemperaturen von 500 °C (Δ), 550 °C (\circ) und von 800 °C (\diamond). Die vertikale Leitfähigkeit ist ca. zehnmal höher als die laterale Leitfähigkeit [Ver97].

barkörnern überwachsen und Kleinwinkelkorngrenzen entstehen. Dieses Überwachsen von Diamantkörnern zeigte die Übersichtsaufnahme in Abb. 4.14. Die hochauflösende Gitterabbildung in Abb. 4.51 belegt die Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen in der unter Bor-Zugabe deponierten obersten Schicht des hochorientierten CVD-Diamantfilms. Lokal ist durch die mikrostrukturellen Untersuchungen eine Änderung der Kristallorientierung durch die Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen aufgrund der Zugabe von Bor in das Plasma nachzuweisen.

Um die Auswirkungen der Bor-Zugabe auf die Orientierung einer repräsentativen Vielzahl von Diamantkörnern an der Filmoberfläche zu untersuchen, wurde die Orientierung der einzelnen Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy, AFM*) detektiert. Eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisse dieser Studie sowie der Korrelation der Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie ist in [Jia98] gegeben. Im folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen der Probenoberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie vorgestellt. Zunächst zeigen die Abbildungen 4.56 bis Abb. 4.57 die Oberflächentopographie nach der Deposition einer dünnen Diamantschicht unter Bor-Zugabe auf den heteroepitaktisch gewachsenen Diamantfilm. Im Anschluß werden die mittleren Verkippungswinkel der (001)-orientierten Oberflächenfacetten vor und nach der Zugabe von Bor bei der Deposition von Diamant dargestellt.

Abb. 4.56 zeigt die Topographie des stufenförmigen Wachstums. Es haben sich [110]-orientierte Terrassen auf der (001)-orientierten Oberfläche eines Diamantkornes gebildet. Die einzelne Stufenhöhe variiert zwischen fünf und dreizehn Nanometern. Auf einer Entfernung

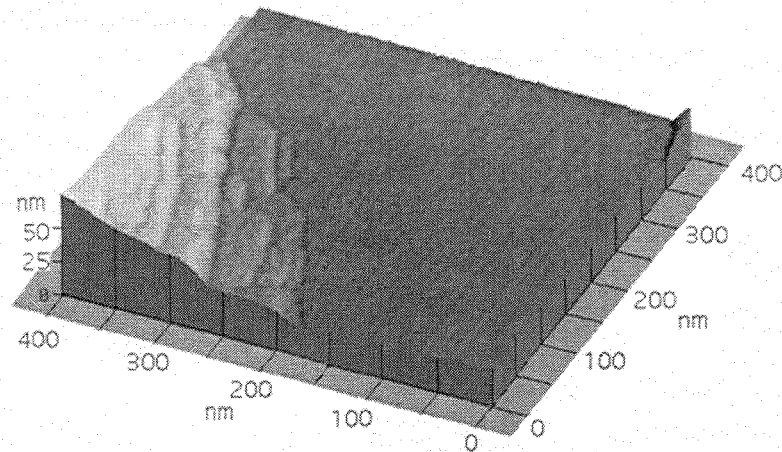


Abbildung 4.56: Topographie der Oberfläche zeigt Stufen zwischen den (001)-Facetten benachbarter Diamantkörner. Die Stufenhöhe beträgt 5 nm bis 13 nm; Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme [Jia98].

von 120 nm haben sich vier Terrassen herausgebildet.

Abbildung 4.57 zeigt die Oberfläche des Diamantfilmes mit einer Vielzahl von (001)-orientierten Oberflächenfacetten. Es haben sich zwischen den einzelnen (001)-orientierten Oberflächenfacetten aufgrund leichter Verkippungs- und Verdrehungswinkel zueinander Kipp- und Drehkorn Grenzen ausgebildet. Deutlich zu erkennen sind die Oberflächenstufen der Diamantkörner.

Um eine Verteilung der Verkippungswinkel der Diamantkörner um die unverkippte [001]-orientierte Zonenachse des Substrates zu erstellen, wurden die (001)-Oberflächen abgetastet, eine Richtung der Oberflächennormalen errechnet und hieraus ein Verkippungswinkel des einzelnen Diamantkornes von der [001]-Zonenachse des Substrates festgelegt. Durch die Messung einer Vielzahl von Verkippungswinkeln einzelner Diamantkörner entstehen die in Abb. 4.58 und Abb. 4.59 dargestellten Verteilungen der Verkippungswinkel. Die Anzahl der Diamantkörner ist als Funktion des polaren Verkippungswinkels um die [001]-Zonenachse des Substrates aufgetragen. Abb. 4.58 zeigt die Verteilung der Verkippungswinkel nach der Deposition eines 10 μm dicken Diamantfilmes.

Diese erste Diamantschicht wurde ohne Zugabe von Bor deponiert und hat eine mittlere Halbwertsbreite der Verteilung von 4,6°. Auf die erste Diamantschicht wurde nun unter Zugabe von Bor in das Plasma eine dünne zweite Schicht deponiert. Die Verteilung der Verkippungswinkel ist in Abb. 4.59 dargestellt. Die Dicke der zweiten Schicht beträgt nur 1,2 μm . Die mittlere Halbwertsbreite wurde aber durch diese Schicht von 4,3° auf nur noch

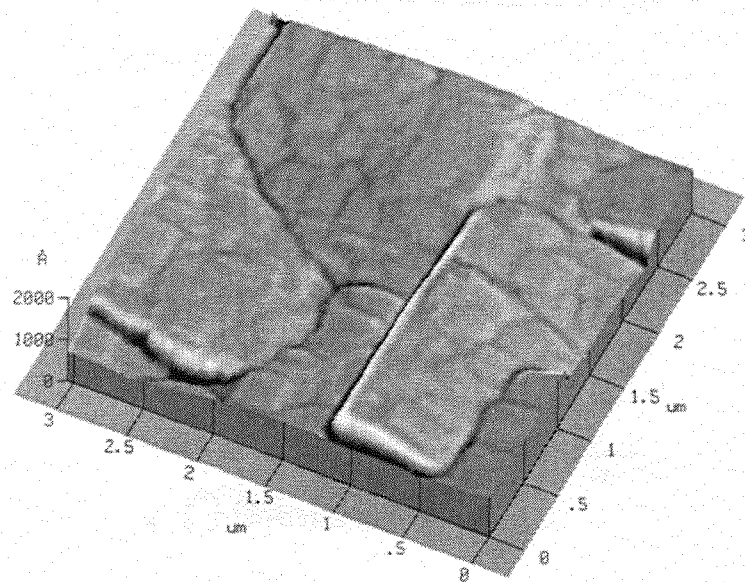


Abbildung 4.57: Ausschnitt eines Gebietes mit eng benachbarten (001)-facettierten Diamantkörnern. Zwischen ihnen haben sich Dreh- und Kippkorngrenzen formiert. Die laterale Bildgröße beträgt $3\,\mu\text{m} \times 3\,\mu\text{m}$ und die volle Höhe der dargestellten Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme beträgt 200 nm [Jia98].

$2,1^\circ$ an der Filmoberfläche reduziert. Es ist zu beachten, daß die Skala der Abzisse in Abb. 4.58 in bezug zur Skala in Abb. 4.59 um einen Faktor 2,5 gestaucht ist.

Die Reduktion der mittleren Halbwertsbreite des Verkippungswinkels durch Zugabe von Bor bei Deposition einer zweiten Diamantschicht korreliert mit der Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen in der zweiten Schicht. Diese Bildung führt zum Überwachsen von Diamantkörnern durch ihre direkt benachbarten Diamantkörner.

4.4.3 Eigenspannungen in CVD-Diamantfilmen

Spannungen in Diamantfilmen relaxieren überwiegend durch die Bildung von Zwillingskorngrenzen. Diese werden in Diamantfilmen insbesondere an den Korngrenzen kolumnar wachsender Diamantkörner bei unterschiedlicher Schichtdicke beobachtet. So treten beispielsweise bei dünnen Filmen von nur $0,5\,\mu\text{m}$ Schichtdicke (Abb. 4.37) und bei Filmen mit etwa $10\,\mu\text{m}$ Schichtdicke (Abb. 4.42, 4.15, 4.14) Zwillingskorngrenzen auf.

Um den Spannungszustand der Diamantfilme abzuschätzen, wurde eine Probenserie mit nominell gleichen Depositionsparametern (D619, D630, D620) mittels der röntgenographischen Spannungsanalyse untersucht. Die Morphologie der Oberflächen dieser drei Diamantproben ist in Abb. 4.11 dargestellt gewesen. In Abb. 4.60 ist die jeweilige Eigenspannung der drei Diamantfilme aufgetragen. Die Spannungen wurden nach der Deposition bei Raum-

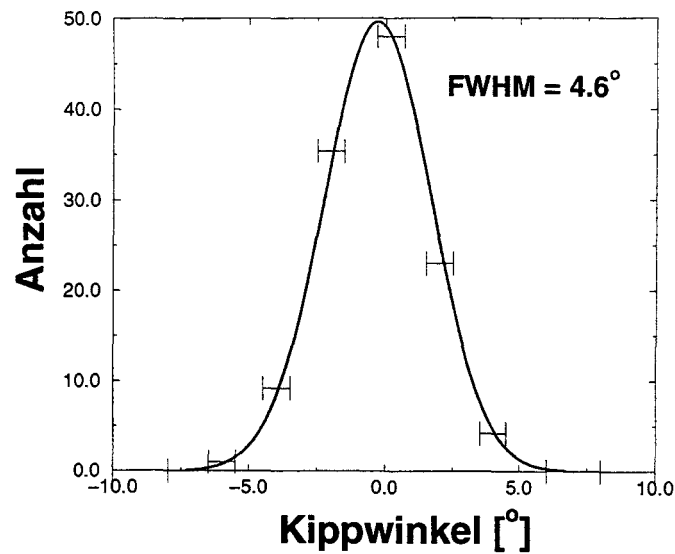


Abbildung 4.58: Verteilung der Orientierungen der Diamantkörner eines 10 μm undotierten Diamantfilmes in bezug zur [001]-Oberflächennormale des Substrates mit einer mittleren Halbwertsbreite (FWHM) von 4,6° [Jia98].

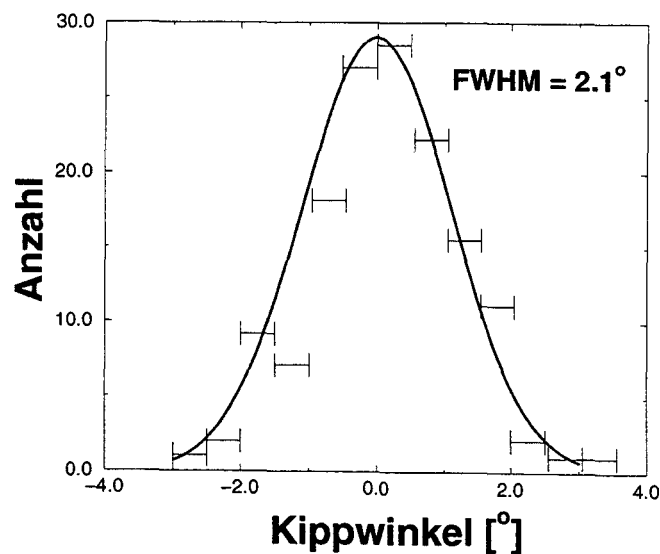


Abbildung 4.59: Verteilung der Orientierungen der Diamantkörner eines 10 μm undotierten Diamantfilmes in bezug zur [001]-Oberflächennormale des Substrates nach einer weiteren Wachstumsphase unter Bor-Zugabe im Plasma für 6 Stunden mit einer mittleren Halbwertsbreite (FWHM) von 2,1° [Jia98].

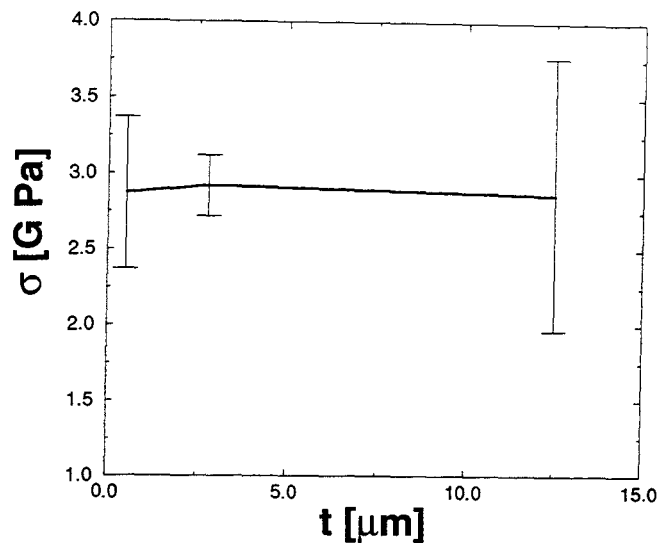


Abbildung 4.60: Eigenspannung von CVD-Diamantschichten für Schichtdicken von $0,5 \mu\text{m}$ (Probe D619), $2,8 \mu\text{m}$ (Probe D630) und $12,5 \mu\text{m}$ (Probe D620).

temperatur gemessen, setzen sich also zusammen aus der Zugspannung und der aufgrund des Abkühlvorganges entstehenden Kompressionsspannung. Die drei Schichten befinden sich nach dem Abkühlvorgang unter Kompressionsspannung. Diese ist nach Abb. 4.60 für Schichtdicken von $0,5 \mu\text{m}$ bis $12,5 \mu\text{m}$ nahezu konstant bei einem Wert von $2,9 \text{ GPa}$. Die nach Deposition und Abkühlung resultierende Spannung ist konstant, vom Typ ist sie eine Zugspannung. Die Korrelation zwischen inneren Spannungen und Zwillingskorngrenzen kann hergestellt werden und wird in der Diskussion in Kapitel 5.4.1 ausführlicher erläutert.

4.4.4 Korrelation mit mechanischen Eigenschaften

Unter optimierten Bedingungen deponierte hochorientierte CVD-Diamantfilme haben bei Schichtdicken von $10 - 15 \mu\text{m}$ Kleinwinkelkorngrenzen ausgebildet. Ihre Struktur ist am Beispiel der hochauflösenden Gitterabbildung in Abb. 4.44 vorgestellt worden. In der Kleinwinkelkorngrenze terminieren $\{220\}$ -Netzebenen. Aus den hochauflösenden Gitterabbildungen der Kleinwinkelkorngrenzen sind keine Hinweise auf amorphe Phasen zu entnehmen. Die Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen ohne Einschlüsse amorpher Phasen deutet auf mechanische Eigenschaften hin, die vergleichbar mit denen einkristalliner Phasen sind.

An diesen $15 \mu\text{m}$ dünnen hochorientierten Diamantfilmen des gleichen Herstellungsprozesses ist der Youngsche Elastizitätsmodul E durch die Messung der Resonanzfrequenz dünner Diamantstege bestimmt worden [Glu98]. Die Resonanzfrequenz f_{res} ist proportional zur Wurzel des Quotienten aus Youngschem Elastizitätsmodul und der Dichte $\rho = 3,5 \text{ g/cm}^3$ von Dia-

mant. Dieser Zusammenhang ist in Gl. 4.2 aufgezeigt.

$$f_{\text{res}} \propto \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (4.2)$$

Für die dünnen hochorientierten Diamantfilme haben Gluche et al. aus diesen Resonanzmessungen einen Wert von 830 GPa für den Youngschen Elastizitätsmodul bestimmt, welcher bisher noch nicht von dünnen CVD-Diamantfilmen erreicht wurde [Glu98]. Der gemessene Youngsche Elastizitätsmodul der hochorientierten Diamantfilme ist nur etwas kleiner als der von Naturdiamanten, deren Wert etwa 1050 GPa beträgt [Fie92].

Kapitel 5

Diskussion

In diesem Kapitel wird zunächst die Keimbildung und das Wachstum von Diamant diskutiert. Die Wahl der optimalen Parameter während des Depositionsprozesses wird qualitativ begründet. Die Einsatzmöglichkeiten von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten in der Diamant-Heteroepitaxie auf Silizium-Substraten und unterschiedliche Relaxationsmechanismen der Pufferschichten werden anschließend diskutiert. Es folgt ein Abschnitt über die Struktur der Diamant-Substrat-Grenzflächen. Schwerpunkte bilden die Facettierung der Grenzflächen parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen und der Beschreibung der Diamant-Silizium- und der Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche in einem speziellen Koinzidenzgitter-Modell, dem NCSL-Gitter (*near coincidence-site lattice*, *NCSL*). Zur Untersuchung der Grenzflächenstrukturen werden an der Grenzfläche terminierende Diamant-Netzebenen formal mit einem Burgers-Vektor beschrieben. Diese Methode erlaubt für kleine Verkipfungswinkel zwischen Diamantkorn und Silizium-Substrat eine Korrelation zwischen der Dichte der terminierenden (111) - und der $(11\bar{1})$ -Diamant-Netzebenen und dem Verkipfungswinkel. Die Struktur der Korngrenzen in Diamantfilm bildet den abschließenden Schwerpunkt des Diskussionsteils. Zwei unterschiedliche Mechanismen für die Entstehung von Zwillingskorngrenzen, die Beschreibung der beobachteten Kleinwinkelkorngrenze im Versetzungsmodell, die Facettierungen von Großwinkelkorngrenzen und der Einfluß der Zugabe von Bor in das Plasma auf die Orientierung der Korngrenzen werden diskutiert.

5.1 Modell: Keimbildung und Wachstum von Diamant auf Silizium-Substraten

Durch die neuen Erkenntnisse der Untersuchungen von Proben der frühen Nukleationsphase wie auch der Wachstumsphase werden die einzelnen Keimbildungs- und Wachstumsprozesse im Hinblick auf die Mikrostruktur in den folgenden Modellen dargestellt. Das Modell zur Nukleation wird im Abschnitt 5.1.1 durch Literaturzitate ergänzt. Zusätzlich wird die Wahl der Depositionsparameter zur Herstellung optimaler Diamantfilme qualitativ begründet.

5.1.1 Nukleationsphase

Vor der eigentlichen Nukleationsphase werden die Silizium-Substrate innerhalb der Depositionskammer einem Wasserstoffplasma ausgesetzt, um die Substratoberflächen zu säubern und dabei insbesondere vom Siliziumdioxid zu befreien. Diese Reinigung der Substratoberfläche wird ohne Biasspannung durchgeführt.

Eine schematische Zeichnung zu den Prozessen der frühen Depositionsphase ist in Abb. 5.1 gezeigt. Die Ätzphase im Wasserstoffplasma ist in Abb. 5.1(a) dargestellt. Sie wird sicherlich zu atomar hohen Stufen auf der Siliziumoberfläche führen. Durch diesen Ätzprozeß wird das Plasma mit Siliziumatomen aus dem Substrat angereichert. Die in den Abb. 5.1(b)-(d) verlaufenden Prozesse werden im folgenden detaillierter diskutiert.

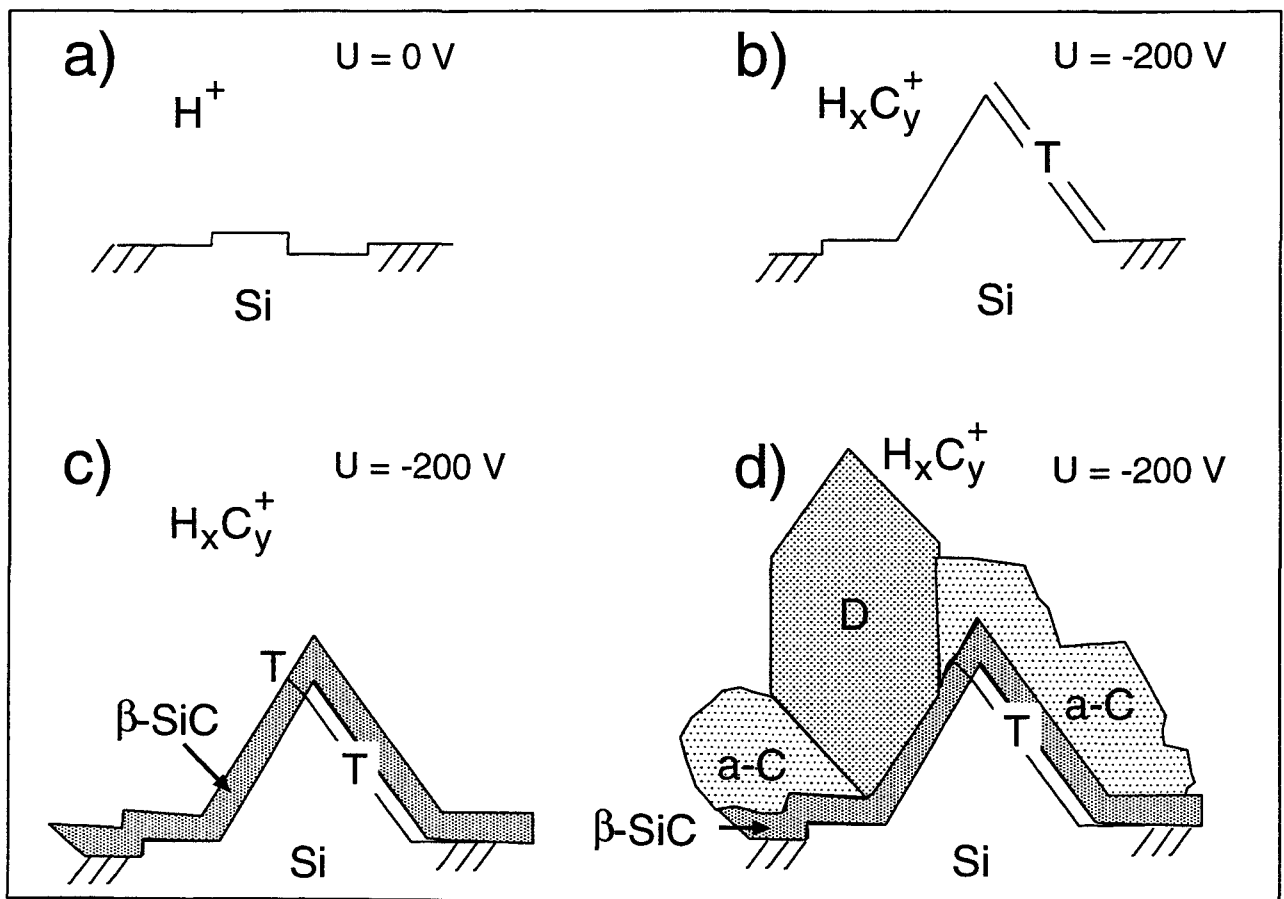


Abbildung 5.1: Schematische Zeichnung zur Bildung von $\{111\}$ -Facetten, β -Siliziumkarbid (β -SiC) und Diamant (D) in der Ätz- und Nukleationsphase des Depositionsprozesses von Diamant. (a) Ätzen des Silizium-Substrates (Si) im Wasserstoffplasma (H^+), (b) Bildung von Si-Inseln mit $\{111\}$ -Facetten und Zwillingen (T) im Kohlen-Wasserstoffplasma ($H_xC_y^+$ -Ionen) in der frühen Nukleationsphase bei angelegter Biasspannung U , (c) Bildung einer bedeckenden SiC-Schicht und (d) Bildung von epitaktisch orientierten Diamantkeimen (D) und amorphen Kohlenstoffphasen (a-C) in der späten Nukleationsphase.

- (i) Die frühe Nukleationsphase, z.B. nach einer Zeit von 4 min, ist schematisch in Abb. 5.1(b) und (c) dargestellt. Abbildung 5.1(b) zeigt die Bildung von Silizium-Inseln und deren Facettierung. In der frühen Nukleationsphase wird das Ätzen des Silizium-Substrates gegenüber dem vorherigen Ätzprozeß im reinen Wasserstoffplasma noch verstärkt, da in der Nukleationsphase die Biasspannung von etwa -200 V zwischen Plasma und Substrat Ionen aus dem Plasma zum Substrat hin beschleunigt. Die Wechselwirkung zwischen den Ionen aus dem Plasma und der Substratoberfläche führt zu einem Abtrag des Silizium-Substrates. Die abgetragene Schichtdicke wurde an Querschnittsproben nach Diamantdeposition auf $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten bestimmt und beträgt etwa $23 \pm 4\text{ nm}$ (Abb. 4.17).
- (ii) Zusätzlich zum Ätzen des Silizium-Substrates ist eine Redeposition von Silizium aus dem Plasma zu berücksichtigen. Ein wichtiger Hinweis auf diese Redeposition ist durch die Beobachtung von Zwillingskorngrenzen auf den $\{111\}$ -Netzebenen von etwa 10 nm hohen Silizium-Inseln gegeben, wie sie in Abb. 4.1 gezeigt werden. Diese Zwillingskorngrenzen bilden sich vermutlich während des Wachstums auf den $\{111\}$ -Facetten, z.B. durch den Einbau von Verunreinigungen aus dem Plasma. Solche Verunreinigungen können Sauerstoff oder Stickstoff sein, die oft in geringen Konzentrationen, z.B. 20 ppm , dem Plasma zugegeben werden. Eine Bildung von Zwillingskorngrenzen während des Wachstums von $\{111\}$ -Facetten wird auch bei anderen Halbleitern nach der Gasphasendeposition beobachtet [Ern88].
- (iii) Die Silizium-Inseln sind parallel zu den $\{111\}$ -Facetten orientiert. Diese Facettierung deutet auf ein bevorzugtes Wachstum der (001) -Oberflächenfacetten bei der Redeposition von Silizium in der Frühphase der Diamantdeposition hin. Da sich auf den facettierten Silizium-Inseln bereits die nanokristallinen β -Siliziumkarbid-Zwischenschichten gebildet hatten, kann zusätzlich die Minimierung der Grenzflächenenergie der Siliziumkarbid-Silizium-Grenzfläche Einfluß auf die Entstehung der $\{111\}$ -Facetten genommen haben.
- (iv) In der frühen Nukleationsphase bildet sich unter den hier betrachteten optimierten Depositionsbedingungen eine dünne Schicht β -Siliziumkarbid aus. Dies ist schematisch in Abb. 5.1(c) dargestellt. Die Schichtdicke beträgt nach einer Nukleationsdauer von 4 min etwa 5 nm (Abb. 4.1, [Wit97a]). Im Verlaufe der Nukleationsphase wird die Konzentration von Methan im Plasma bis zu $0,7\%$ erhöht (Tabelle 3.8). Durch die anliegende Biasspannung kommt es daher in den obersten Atomlagen des Silizium-Substrates zu einer Kohlenstoff-Anreicherung, deren Dichte zunächst noch zu gering zur Bildung von Diamantkeimen ist. Zusätzlich wird noch Silizium aus dem Plasma redeponiert. An der Substratoberfläche kommt es bei Temperaturen von etwa 865°C zur Bildung von β -Siliziumkarbid, welches bei diesen hohen Temperaturen thermisch stabil ist (Abb. 4.17(b) und (c)). Weite Bereiche der β -Siliziumkarbidsschicht haben eine epitaktische Orientierungsbeziehung zum Substrat. Insbesondere ist einer Fortsetzung von Zwillingskorngrenzen ausgehend von den Silizium-Inseln in die darüberliegende Siliziumkarbid-Zwischenschicht hinein zu beobachten (Abb. 4.1). Die Bildung einer nahezu bedeckenden Schicht aus β -Siliziumkarbid direkt auf dem Silizium-Substrat in den Frühstadien der Diamantdeposition wurde auch von anderen Gruppen beobachtet [Sto92b, Wur97a, Sta97].

- (v) Bereits in der frühen Nukleationsphase (4 min) wurden prismenförmige Oberflächenausscheidungen gebildet, welche sich bevorzugt entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen orientiert haben (Abb. 4.2). Diese Inseln mit einer Länge von etwa 20 nm und einer Breite von etwa 5 nm könnten in ihrem Ursprung aus einer Bildung von Silizium-Inseln einer 2×1 -Oberflächenrekonstruktion entstammen. Diese Oberflächenrekonstruktion wurde bereits nach Exposition einer Siliziumoberfläche mit atomarem Wasserstoff und anschließendem Anlassen bei 577 °C beobachtet [Bol92]. In Kombination mit dem anisotropen Ätzverhalten der beiden $\{100\}$ - und $\{111\}$ -Facetten würden hieraus dann prismenförmige Inseln entstehen, die bevorzugt entlang der beiden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen in Aufsichtsprüben zu beobachten wären und die $\{111\}$ -Facetten aufweisen würden. Unter ähnlichen Depositionsbedingungen wurden mittels der Transmissionselektronenmikroskopie parallel zu den beiden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen angeordnete Oberflächenstrukturen beobachtet [Wur97a], die von derselben Natur wie die hier beschriebenden prismenförmigen Oberflächenstrukturen sein sollten.

Zur Reduktion der aufgrund der Gitterfehlانpassung auftretenden Spannungen zwischen Siliziumkarbid und Silizium ist eine bevorzugte Bildung vom Siliziumkarbid auf der oberen Kante dieser Siliziumoberflächen-Prismen denkbar, ähnlich wie es bei anderen Heterostrukturen mit hoher Gitterfehlانpassung und Insel-Wachstum beobachtet wurde [Alb96]. Dies würde erklären, daß auch in der Dunkelfeldabbildung in Abb. 4.3 die hellen, mit Siliziumkarbid korrespondierenden Bereiche eine ähnlich bevorzugte Ausrichtung entlang der beiden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen aufweisen.

- (vi) Abbildung 5.1(d) zeigt die Bildung von kleinen Diamantkörnern einiger Nanometer, wie sie in der späten Nukleationsphase nach etwa 11 min zu beobachten sind (Abb. 4.6). Zusätzlich haben sich an der Grenzfläche zwischen den Bereichen mit direkter Ankopplung der Netzebenen amorphe Phasen gebildet, welche nach den Ergebnissen der Elektronenenergieverlustspektroskopie im wesentlichen aus amorphem Kohlenstoff bestehen (Abbildungen 4.34, 4.35 und 4.36).

Nukleationsmechanismen von Diamant auf Silizium-Substraten

Die Nukleation auf einem Substrat wird durch die Oberflächenenergie der Schicht, γ_l , durch die Oberflächenenergie des Substrates, γ_s , und durch die Energie der Grenzfläche, γ_i , beeinflusst. Falls die Oberflächenenergie des Substrates größer als die Summe aus Oberflächenenergie der Schicht und Grenzflächenenergie ist, so erfolgt ein zweidimensionales Schichtwachstum (Frank-van der Merwe):

$$\gamma_s > \gamma_l + \gamma_i \quad (5.1)$$

Im Falle der Diamant-Silizium-Grenzfläche mit einer Zwischenschicht aus β -Siliziumkarbid können die Oberflächenenergien mit $5,3 \text{ Jm}^{-2}$ für Diamant und $1,4 \text{ Jm}^{-2}$ für Silizium abgeschätzt werden, die Grenzflächenenergie für eine β -Siliziumkarbid-Zwischenschicht beträgt etwa $1,4 \text{ Jm}^{-2}$ [Rob95a]. Hieraus resultiert, daß ein Schichtwachstum von Diamant auf Silizium-Substraten nicht zu erwarten ist und daß Verfahren benötigt werden, um die Keimbildung von Diamant zu unterstützen. In der chemischen Gasphasendeposition kann die Nukleationsdichte von Diamant auf Silizium-Substraten durch die Verwendung einer negativen

Biasspannung mit Amplituden im Bereich zwischen 150–250 V zwischen Plasma und Substrat deutlich erhöht werden [Rob95b]. Insbesondere können durch dieses Verfahren Diamantschichten mit orientierten Diamantkörnern deponiert werden, bei denen die $\langle 110 \rangle$ -Kanten nahezu parallel verlaufen [Jia93, Sto93, Sch96]. Im folgenden werden anhand bestehender Modelle die Grundprinzipien einer solchen Nukleation beschrieben.

Ein Modell für die Bildung von Diamantkeimen infolge der flachen Implantation von Kohlenstoffionen wurde von Yugo *et al.* vorgeschlagen [Yug92, Yug95]. In diesem Modell wird die mittlere Eindringtiefe der Kohlenstoffionen in das Substrat aufgrund folgender Annahmen abgeschätzt: a) die mittlere freie Weglänge der Ionen im Plasma beträgt $5\text{ }\mu\text{m}$, b) die Anzahl n der aus den Gitterpositionen heraus verlagerten Atome im Substrat berechnet sich aus dem Quotienten $E_p/(2 \cdot E_d)$, wobei E_p die Energie der Ionen und E_d die Schwellenenergie zur Verlagerung eines Atoms im Festkörper ist. Bei einer mittleren Ionenenergie von 100 eV und Schwellenenergien von $E_d(\text{Si}) = 14\text{ eV}$ und $E_d(\text{D}) = 80\text{ eV}$ werden pro einfallendem Ion 3,5 Siliziumatome oder 0,5 Kohlenstoffatome im Diamant von ihren Gitterplätzen verlagert. Hieraus wird eine mittlere Eindringtiefe von Kohlenstoffionen einer Energie von 100 eV von $0,6 \pm 0,3\text{ nm}$ im Silizium-Substrat ermittelt. Dies führt zu einer Anreicherung bzw. einer Ausbildung von Clustern von sp^2 -gebundenen Kohlenstoffatomen direkt unter der Oberfläche des Silizium-Substrates. Weitere unter die Substratoberfläche eindringende Ionen können eine Transformation vom sp^2 - zu sp^3 -gebundenen Kohlenstoffcluster induzieren und damit einen Diamantkeim erzeugen [Lif90, Yug92]. Aufgrund der geringen mittleren Eindringtiefe der Wasserstoff-Kohlenstoff-Ionen in das Substrat wird oft der englische Begriff „supplantation“ in der Literatur bei der Diskussion der Diamantnukleation in der chemischen Gasphasen-deposition verwendet [Lif90].

Eine Transformation von sp^2 - zu sp^3 -gebundenen Kohlenstoff ist nicht nur unterhalb der Substratoberfläche, sondern prinzipiell auch in Clustern aus amorphem Kohlenstoff auf der Substratoberfläche möglich. Eine energetisch günstige Orientierungsbeziehung, wie sie zum Beispiel ein epitaktisch orientiertes Diamantkorn darstellt, ist allerdings eher bei der Umwandlung zu sp^3 -gebundenen Kohlenstoff im Silizium-Kristall zu erwarten, da hier eine energetisch günstige, kristallographische Ankopplung des Diamantkeims mit der umgebenden Silizium-Matrix zu berücksichtigen ist [Lif90].

Dieses Modell einer stetigen Anreicherung mit Kohlenstoff der oberflächennahen Schichten im Silizium und anschließender Transformation in sp^3 -gebundenen Kohlenstoff wird unterstützt durch Messungen der Nukleationsdichte als Funktion der Ionendosis von Gerber *et al.* [Ger95]. Sie stellten einen drastischen Anstieg der Nukleationsdichte von Diamant auf Silizium-Substraten um mehrere Zehnerpotenzen bis auf eine maximale Dichte von etwa $1 \times 10^{10}\text{ cm}^{-2}$ bei Verdoppelung der einfallenden Ionendosis auf etwa $1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-2}$ fest. Analog zu dieser Beobachtung fanden Lifshitz *et al.* einen Schwellwert für den Kohlenstoff-Ionenfluß zur Bildung von sp^3 -gebundenem Kohlenstoff bei der Nukleation auf (111)-orientierten Nickel-Substraten. Unterhalb dieses Ionenflusses dominiert die Bildung von sp^2 -gebundenem Kohlenstoff [Lif90].

Neben der Generation von Diamantkeimen wird auch der Abtrag von Diamant infolge des Ätzprozesses betrachtet [Yug92]. Hierbei gilt, daß die chemische Ätzrate von Diamant (5×10^{-2}) im Wasserstoffplasma bei Temperaturen von 600–800 K etwa halb so hoch ist wie die von amorphem Kohlenstoff ($1,5 \times 10^{-1}$) oder Graphit (1×10^{-1}). Bei ausreichendem

Ionenfluß und ausreichender Energie findet eine Umwandlung von sp^2 - in sp^3 -gebundenen Kohlenstoff direkt unterhalb der Siliziumoberfläche statt. Gleichzeitig werden amorphe und graphitische Phasen an der Filmoberfläche präferentiell gegenüber dem Diamant geätzt.

Wahl der Substrattemperatur, der Biasspannung und der Methan-Konzentration

Eine maximale Keimbildungsrate orientierter Diamantkörner wird bei Temperaturen zwischen 865°C und 875°C bei einer Biasspannung erzielt, die in der Nukleationsphase auf bis zu -200 V hochgeregelt wird. Nach einer Wachstumsphase von einer Stunde wiesen diese Proben die höchste Dichte an nahezu orientierten Diamantkörnern auf (Abb. 4.7, Prozeß Daimler-Benz AG). Im folgenden wird die Auswirkung einer höheren sowie einer niedrigeren Substrattemperatur diskutiert.

Die Substrattemperatur sollte so gewählt werden, daß eine Desorption von Wasserstoffatomen von der Siliziumoberfläche ermöglicht wird, eine ausreichende Anzahl von Kohlenstoffatomen auf der Oberfläche absorbiert wird. Zugleich sollten die neu entstandenen Diamantkeime auf der Oberfläche noch stabil sein. Aus ellipsometrischen Messungen schließen Hayashi *et al.* auf die Nukleationsdichte der Diamantkörner und weisen einen drastischen Anstieg der Dichte auf etwa $1 \times 10^{10}\text{ cm}^{-2}$ bei Temperaturen zwischen 850°C und 870°C nach. Bei Temperaturen über etwa 880°C nimmt die Nukleationsdichte wieder etwas ab [Hay92]. Bei den höheren Temperaturen werden Diamantkeime durch das Wasserstoffplasma geätzt, so daß die Dichte an Diamantkörnern wieder abnimmt. Zusätzlich verringern sich bei einer Erhöhung der Substrattemperatur von 680°C auf 880°C die mittleren Halbwertsbreiten der azimuthalen und polaren Rotationswinkel der Diamantkörner $\text{FWHM}(\chi)$ und $\text{FWHM}(\varphi)$ [Sch96]. Bei niedrigeren Temperaturen bleiben freie Bindungen der Siliziumoberfläche (*dangling bonds*) mit Wasserstoffatomen gesättigt, so daß weniger Bindungen zwischen Silizium- und Kohlenstoffatomen entstehen und damit auch weniger Diamantkeime nukleiert werden [Jia96]. Die Substrattemperatur hat auch Auswirkungen auf die mittleren Halbwertsbreiten der azimuthalen und polaren Rotationswinkel $\text{FWHM}(\chi)$ und $\text{FWHM}(\varphi)$. Durch eine Erhöhung der Substrattemperatur von 680°C auf 880°C konnte die mittlere Halbwertsbreite $\text{FWHM}(\chi)$ um 5° auf $\text{FWHM}(\chi = 9,3^\circ)$ und $\text{FWHM}(\varphi)$ um $2,5^\circ$ auf $\text{FWHM}(\varphi = 8,9^\circ)$ reduziert werden [Sch96]. Diese Aussagen über den Einfluß der Substrattemperatur auf die Nukleationsdichte sind nur unter Berücksichtigung der anderen optimal gewählten Depositionsparametern zu treffen, insbesondere der Biasspannung.

Eine Zunahme der Biasspannung von -150 V auf -250 V bewirkt eine Zunahme der Nukleationsdichten, z.B. von $3 \times 10^5\text{ cm}^{-2}$ auf $1 \times 10^9\text{ cm}^{-2}$ bei einer Methan-Konzentration von 5% [Rob95b]. Mit erhöhter Biasspannung nimmt allerdings auch die mittlere Halbwertsbreite der azimuthalen Verdrehung zu, z.B. von 4° bei -180 V auf $5,5^\circ$ bei 240 V [Sch97]. Die mittlere Halbwertsbreite des azimuthalen Rotationswinkels sollte bereits in der Nukleationsphase minimiert werden, da nur die mittlere Halbwertsbreite des polaren Rotationswinkels durch einen selektiven Wachstumsprozeß verringert werden kann [Wil94].

Generell erhöht sich die Nukleationsrate mit der Methan-Konzentration. Gleichzeitig verringert sich jedoch der Anteil der nahezu epitaktisch orientierten Diamantkörner. Optimale Methan-Konzentrationen liegen zwischen 0,5% und 5% [Jia96].

5.1.2 Wachstumsphase

Ziel der Prozeßoptimierung in der Wachstumsphase ist eine Ausbildung eines nahezu epitaktischen Diamantfilmes. Dies wird im wesentlichen durch ein selektives Wachstum von Oberflächenfacetten erreicht, bei dem über die Gasparameter die Wachstumsgeschwindigkeit der $\{111\}$ -Facetten im Vergleich zu der Geschwindigkeit der $\{001\}$ -Facetten variiert wird. Wild *et al.* zeigen in ihren Publikationen den Zusammenhang der Diamantkornmorphologie und der Wachstumsgeschwindigkeit der $\{001\}$ - und der $\{111\}$ -Facetten, V_{100} und V_{111} , auf [Wil90, Wil94]. Das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten wird in Gleichung 5.2 durch den α -Parameter beschrieben.

$$\alpha = \frac{V_{100}}{V_{111}} \cdot \sqrt{3} \quad (5.2)$$

Je nach Größe des α -Parameters entwickeln sich Diamantkörner mit kubischer Morphologie ($\alpha=1$) mit $\{001\}$ -Oberflächenfacetten, als Kubo-Oktaeder ($\alpha=2$) mit $\{001\}$ - und $\{111\}$ -Oberflächenfacetten oder als Oktaeder ($\alpha=3$) mit $\{111\}$ -Oberflächenfacetten. Kleine α -Parameter beschreiben ein schnelleres Wachstum der $\{111\}$ -Facetten im Vergleich zur Wachstumsgeschwindigkeit der $\{001\}$ -Facetten und führen im Falle des Diamantwachstums zu ausgeprägten $\{001\}$ -Facetten an der Filmoberfläche [Jia93]. Der α -Parameter wird nach der Deposition aus dem Verhältnis der Größe der einzelnen Oberflächenfacetten in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt [Mae95].

Eine weiteres Ziel der Prozeßoptimierung ist eine Vermeidung einer Sekundärnukleation von Diamantkörnern. Wird auch in der Wachstumsphase eine Biasspannung zwischen Plasma und Substrat angelegt, so nukleieren homoepitaktisch weitere Diamantkeime während des Filmwachstums, wie es die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Filmoberfläche in Abb. 4.13 zeigt. Die Biasspannung ändert die Oberflächendiffusion und die Kinetik für den Einbau von Kohlenstoffatomen an der Oberfläche [Thü97]. Wie in der Nukleationsphase kommt es hierbei auch in der Wachstumsphase zur Entstehung neuer Diamantkeime auf den bereits gewachsenen Diamantkörnern. Zur Deposition hochorientierter Diamantfilme wird daher eine Sekundärnukleation im wesentlichen durch das Abschalten der Biasspannung am Ende der Nukleationsphase unterdrückt.

Die Wachstumsphase kann in vier Stufen unterteilt werden, die schematisch in den Abb. 5.2(a)-(d) gezeigt sind.

- (i) Abb. 5.2(a) zeigt schematisch die Morphologie zu Beginn der Wachstumsphase. Diamantkörner mit Höhen von etwa 10 – 20 nm haben sich je nach Depositionsbedingungen entweder direkt auf dem Silizium-Substrat, auf der $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht oder auf der nanokristallinen β -Siliziumkarbid-Zwischenschicht gebildet. In den untersuchten Proben wurde überwiegend ein direkter Kontakt zwischen Diamantkörnern und einer nanokristallinen β -Siliziumkarbid-Zwischenschicht beobachtet (Abb. 4.6). Diamantkörner mit epitaktischer Orientierungsbeziehung zum Silizium-Substrat und solche mit kleinem oder großen Rotationswinkel um die Substratnormale sind zu beobachten.
- (ii) Die mißorientierten Diamantkörner weisen eine azimuthale und eine polare Rotationskomponente in bezug zur Substratnormalen auf. Ein Mißorientierungs-Vektor kann

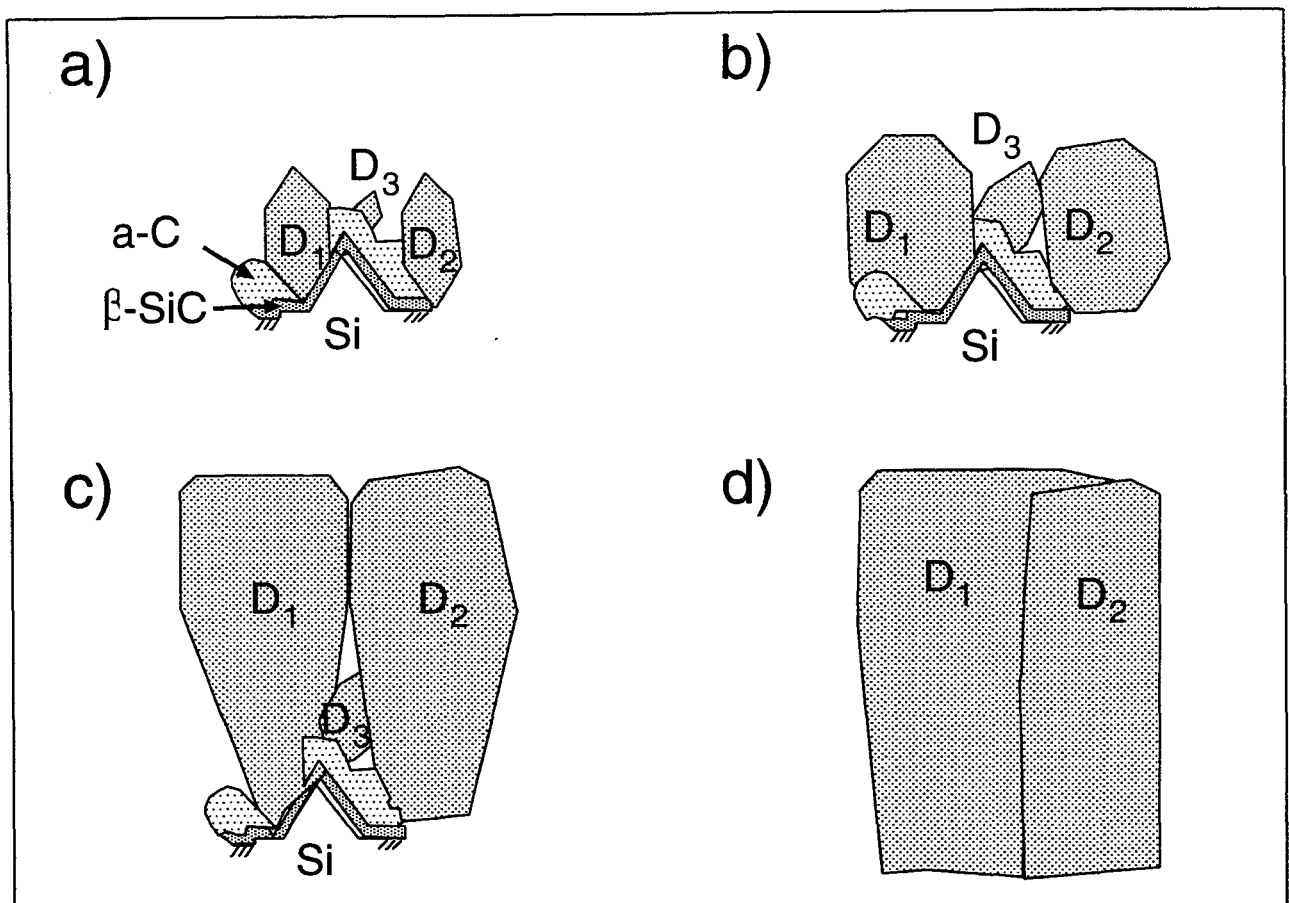


Abbildung 5.2: Schematische Zeichnung zur Bildung von (001)-Facetten und zur kolumnaren Struktur während der Wachstumsphase von Diamant. (a) Nach der Nukleationsphase haben sich amorphe und kristalline Fremdphasen (a-C und β -SiC) an der Grenzfläche gebildet. Parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen facettierte Diamantkörner mit epitaktischer Orientierungsbeziehung zum Silizium-Substrat (D_1) und mit kleinem und mit großem Verkipfungswinkel (D_2 und D_3) haben sich gebildet. (b) Selektives Wachstum der $\{111\}$ -Facetten führt zur (001)-Textur und zum Überwachsen stark verkippter Diamantkörner (D_3). (c) Kolumnares Wachstum führt zu Korngrenzen zwischen benachbarten, nahezu epitaktisch orientierten Diamantkörnern mit (001)-orientierten Oberflächenfacetten. (d) Reduktion der Fehlorientierung durch Zugabe von Bor in das Plasma: Überwachsen leicht verkippter Diamantkörner durch ihre epitaktisch orientierten Nachbarkörner.

daher in eine azimuthale Komponente und in eine polare Komponente zerlegt werden, welche reinen Rotationen um die [001]-Zonenachse bzw. um die [110]-Zonenachse entsprechen. Abb. 5.2(b) stellt nun schematisch den Effekt des selektiven Wachstums dar. Die Parameter werden in der Wachstumsphase so optimiert, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der $\{111\}$ -Facetten größer ist als die der $\{001\}$ -Facetten. Dies führt zu einer (001)-Facettierung von Diamantkörnern an der Filmoberfläche. In den Aufnahmen an Querschnittsproben der frühen Wachstumsphase (etwa 1 h Wachstumszeit) der Abb. 4.12 und Abb. 4.29 ist deutlich zu erkennen, daß die Diamantkörner mit nahezu parallel

zur Substratoberfläche ausgerichteten (001)-Oberflächenfacetten auch die größte Höhe erreichen, daher die größte Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen und damit verkippte Diamantkörner überwachsen. Schematisch ist ein Überwachsen von Diamantkörnern mit einer starken Verkippfung (D_3 in Abb. 5.2(b)) durch epitaktisch orientierte oder nur leicht verkippte Nachbarkörner D_1 und D_2 in Abb. 5.2(b) dargestellt. Auch aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sind die größten Höhen für Diamantkörner der frühen Wachstumsphase mit ausgeprägten (001)-Facetten zu entnehmen (Abb. 4.9 und Abb. 4.11(a)).

- (iii) Abbildung 5.2(c) zeigt schematisch die kolumnare Filmstruktur eines hochorientierten Diamantfilmes, die sich aufgrund des vorliegenden Volmer-Weber-Wachstumsmodus ergibt. Die kolumnare Struktur eines solchen Diamantfilmes belegt die Aufnahme einer Querschnittsprobe in Abb. 4.14. Da die meisten einzelnen Diamantkörner nahezu parallel zur [001]-Substratnormalen wachsen, ist auch die Wachstumsrate in diese Richtung annähernd gleich. Dies führt zu Kleinwinkelkorngrenzen, deren Spur nahezu parallel zueinander und senkrecht zur Substratoberfläche verläuft. Das kolumnare Wachstum resultiert bei einer Schichtdicke von etwa $10\ \mu\text{m}$ zu (001)-orientierten, rechtwinkligen Oberflächenfacetten mit einer durchschnittlichen Fläche von $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ (Abb. 4.15 und Abb. 4.42). Die Korngrenzen zwischen diesen rechtwinkligen Oberflächenfacetten sind parallel zu den (110)- und zu den ($1\bar{1}0$)-Netzebenen des Diamantgitters orientiert.

Einen weiteren Hinweis auf die Auswirkungen des selektiven Wachstums liefern die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Oberflächen von Diamantfilmen nach einer Wachstumszeit von einer, vier und von fünfzehn Stunden (Abb. 4.11(a)-(c)). Während des Wachstums verringert sich die Dichte der Diamantkörner an der Filmoberfläche bei gleichzeitiger Zunahme des Orientierungsgrades der einzelnen Körner zueinander.

Die Beobachtungen aus den elektronenmikroskopischen Untersuchungen des Wachstums von Diamantkörnern ergeben eine Reduktion des mittleren Verkippungsgrades von Diamantkörnern aufgrund des selektiven Wachstums. Diese Ergebnisse korrelieren mit denen aus Röntgentexturmessungen, die eine Reduktion der mittleren Halbwertsbreite des polaren Verkippfungswinkels (Rotation um die [110]-Zonenachse) mit zunehmender Schichtdicke nachweisen. Die mittlere Halbwertsbreite des azimuthalen Verdrehungswinkels (Rotation um die [001]-Zonenachse) bleibt allerdings mit zunehmender Schichtdicke annähernd konstant [Sch96].

- (iv) Abbildung 5.2(d) zeigt schematisch ein Überwachsen eines gering mißorientierten Diamantkornes (D_2) durch das direkt benachbarte Diamantkorn (D_1). Solch ein Überwachsen von Nachbarkörnern konnte durch die Zugabe von Bor in das Plasma bei der Deposition einer Bor-dotierten Deckschicht auf einem nominell undotierten Diamantfilm erzielt werden (Kapitel 4.1.2 und 4.3.4). Durch die Deposition dieser Bor-dotierten Diamantschicht konnte zusätzlich zum selektiven Wachstum eine Reduktion der mittleren Halbwertsbreite des Rotationswinkels an der Oberfläche des Diamantfilmes erreicht werden (Abb. 4.58 und Abb. 4.59). Physikalisch läßt sich diese weitere Reduktion durch eine erhöhte Diffusion von Kohlen-Wasserstoff-Verbindungen entlang von Oberflächenstufen erklären. Dabei ändert sich die Orientierung von Korngrenzen,

so daß dieser Effekt in der Diskussion der Korngrenzen im Kapitel 5.4.4 ausführlich diskutiert wird.

Wahl der Wachstumsparameter

Das heteroepitaktische Wachstum von Diamant auf Silizium-Substraten findet bei einer Substrattemperatur von etwa 795 °C statt. Höhere Temperaturen führen zur Sekundärnukleation von Diamantkeimen, die Inhomogenitäten darstellen. Niedrigere Substrattemperaturen verringern die Wachstumsgeschwindigkeit und ändern den Wachstumsparameter α . Bei geringeren Substrattemperaturen stellt sich ein größerer Wachstumsparameter α nahe drei ein und es entstehen dadurch bevorzugt CVD-Diamantschichten mit einer $\langle 111 \rangle$ -Textur anstelle der gewünschten $\langle 001 \rangle$ -Textur.

5.2 Verwendung von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten in der Diamant-Heteroepitaxie

Die $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten wurden im Hinblick auf eine Reduktion der Gitterfehlانpassung bei der Deposition von Diamant auf Silizium-Substrate untersucht. Ausgehend von einem beobachteten „drei-zu-zwei“-Verhältnis in der Ankopplung der Diamant- mit den Silizium-Netzebenen an der Grenzfläche [Jia95], wurde untersucht, inwieweit sich die bei diesem Verhältnis verbleibende Gitterfehlانpassung von 1,5% durch den Einsatz von Pufferschichten reduzieren läßt. Die Gitterfehlانpassung in diesem „drei-zu-zwei“-Verhältnis könnte bei einem substitutionellen Einbau von mindestens 4,3% Kohlenstoff in die $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht und einer anschließenden Relaxation über Versetzungsbildung deutlich reduziert werden. Da die Löslichkeit von Kohlenstoff in Silizium verschwindend gering ($< 10^{-6}$) und die Diamant-Silizium-Grenzfläche ein System mit sehr hoher Gitterfehlانpassung (52%) ist, können nur metastabile $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten mit Kohlenstoff-Konzentrationen von wenigen Prozenten mit der Molekularstrahlepitaxie deponiert werden. Bei der Deposition sind zunächst die metastabilen kritischen Schichtdicken der Pufferschichten selbst von Interesse, die deutlich größer sein können als die kritischen Schichtdicken, welche sich aus energetischen Gleichgewichtsrechnungen ergeben [Mat74].

Es werden in diesem Konzept ausgedehnte Pufferschichten mit Schichtdicken benötigt, die größer als die bei der Diamantdeposition abgetragenen Schichtdicken von 23 ± 4 nm sind. Die Ergebnisse zeigen aber, daß pseudomorphe Pufferschichten nur mit Kohlenstoff-Konzentrationen kleiner als 2% deponiert werden können, die aber bei der Diamantdeposition durch die Bildung von β -Siliziumkarbid-Ausscheidungen relaxieren. Pufferschichten mit höherem Kohlenstoff-Gehalt relaxieren bereits bei der Deposition durch die Bildung von Zwillingskorngrenzen.

5.2.1 Spannungsrelaxation von Pufferschichten niedriger Kohlenstoff-Konzentration

Ausgedehnte $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten mit Schichtdicken von etwa 200 nm lassen sich nur bei geringen Kohlenstoff-Konzentrationen kleiner als 2% pseudomorph durch die Molekularstrahlepitaxie auf Silizium-Substraten deponieren (Abb. 4.17(a)). Das pseudomorphe Wachstum der Pufferschichten ist die Grundlage für die Deposition von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Si-Übergittern.

Die Diamantkeimbildung wird bei Temperaturen von 865 °C und das Wachstum von Diamant von 795 °C durchgeführt. Es ist zu vermuten, daß sich die Siliziumkarbid-Ausscheidung in der Nukleationsphase bei Temperaturen von 865 °C bilden, da ein Anlassen von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Si-Übergittern unter 800 °C noch keine Bildung von Siliziumkarbid-Ausscheidungen zeigte [Fis95]. Bei den hohen Temperaturen in der Nukleationsphase ist die Möglichkeit einer Umstrukturierung in den Pufferschichten über Diffusionsprozesse von Kohlenstoff gegeben. Bei den pseudomorph deponierten $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten mit einem Kohlenstoffgehalt von 1,4% bilden sich infolge der Diamantdeposition β -Siliziumkarbid-Ausscheidungen, welche meist epitaktisch zur umgebenden Pufferschicht-Matrix orientiert sind (Abb. 4.17(c)) [Wit97b]. Die Bildung von β -Siliziumkarbid-Ausscheidungen korreliert mit der Beobachtung einer Reduktion von substitutionell gelöstem Kohlenstoff in der Pufferschicht von 1,4% vor auf 0,7% nach der Diamantdeposition, wie sie durch die hochauflösende Röntgendiffraktometrie bestimmt wurde (Abb. 4.18). Durch das Anlassen von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten bei den hohen Temperaturen in der Nukleationsphase des Diamantdepositionsprozesses ist die Möglichkeit der Synthese von epitaktisch orientierten β -Siliziumkarbid-Ausscheidungen gegeben. Diese Ausscheidungen sind offensichtlich während der Diamantdeposition thermisch stabil.

5.2.2 Spannungsrelaxation von Pufferschichten hoher Kohlenstoff-Konzentration

Bei der Deposition von Pufferschichten mit höheren Kohlenstoffgehalt bilden sich Zwillingskorngrenzen auf den {111}-Netzebenen aus. Dies ist sowohl bei ausgedehnten Pufferschichtdicken mit nominell 3,5% Kohlenstoff (Abb. 4.19) als auch bei der Deposition einer Silizium-Deckschicht auf einer etwa eine Monolage dicken Kohlenstoff-Zwischenschicht beobachtet worden (Abb. 4.21).

Unter optimierten Depositionsbedingungen wird Kohlenstoff in geringen Konzentrationen substitutionell in das Siliziumgitter eingebaut. Eine komplette Anpassung der chemischen Zusammensetzung der Pufferschicht an ein exaktes „drei-zu-zwei“-Verhältnis der Gitterparameter von Diamant und Pufferschicht setzt eine Kohlenstoff-Konzentration von mindestens 4,3% voraus. Pufferschichten mit vergleichbaren Kohlenstoff-Konzentrationen lassen sich nur mit Schichtdicken von wenigen Nanometern realisieren [Ebe92].

Beim Einbau von Kohlenstoff in das Siliziumgitter in höheren Konzentration über 2% kommt es zu einem dreidimensionalen Insel-Wachstum [Gut95]. Dies deutet bereits auf eine Spannungsrelaxation hin. Eine weitere Spannungsrelaxation bei dieser hohen Kohlenstoff-Konzentration wird durch die Bildung von Mikrozwillingen erreicht. Bei der Deposition der Kohlenstoff-Monolage führt die Gitter-Fehlanspassung zu solch hohen Spannungen, daß

direkt Zwillingskorngrenzen auf $\{111\}$ -Netzebenen erzeugt werden. Ein vergleichbarer Spannungsabbau durch die Bildung von Zwillingskorngrenzen wurde bei der Heteroepitaxie von Silizium-Germanium-Verbindungen auf Silizium-Substraten an der Grenzfläche mittels der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie beobachtet [Ste93].

5.2.3 Vergleich der unterschiedlichen Relaxationsmechanismen

Berechnungen unter Berücksichtigung der Energie zur Bildung einer 90° Partialversetzung eines Stapelfehlers und einer 30° Partialversetzung einer Fehlanpassungsversetzung führten Maree *et al.* durch [Mar87]. Der Gitterparameter der Pufferschicht a_{Schicht} wird nach dem Vegardschen Gesetz in Gl. 5.3 und die Gitterfehlanpassung f nach Gl. 5.4 berechnet. Die Pufferschichten werden auf Silizium-Substraten deponiert, deren Gitterparameter mit a_{Si} bezeichnet ist.

$$a_{\text{Schicht}} = (1 - x) \cdot a_{\text{Si}} + x \cdot a_{\text{D}} \quad (5.3)$$

$$f = \frac{a_{\text{Schicht}} - a_{\text{Si}}}{a_{\text{Schicht}}} \quad (5.4)$$

Maree *et al.* berechneten eine kritische Gitterfehlanpassung f von $5,5 \times 10^{-3}$, ab der eine Spannungsrelaxation durch die Bildung von Stapelfehlern günstiger als eine Spannungsrelaxation durch die Bildung von Fehlanpassungsversetzungen ist. Daher ist bei Kohlenstoff-Konzentrationen x über 1,6% in den Pufferschichten die Bildung von Zwillingskorngrenzen bereits während der Deposition mittels Molekularstrahlepitaxie zu erwarten. Bei niedrigeren Kohlenstoff-Konzentrationen wie z.B. bei der untersuchten $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht mit $x = 1,4\%$ haben sich während der Deposition keine Fehlanpassungsversetzungen gebildet. Offensichtlich sind die Depositionstemperaturen von 475°C der Molekularstrahlepitaxie zu gering zur Bildung dieser Versetzungen. Solche Fehlanpassungsversetzungen wurden aber nach einem Anlassen bei 700°C einer $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht mit einem Kohlenstoff-Gehalt von 0,7% beobachtet [Pow93]. Bei den höheren Temperaturen der Diamantnukleations- und der Diamantwachstumsphase von etwa 865°C und 795°C ist aber die Bildung von thermisch stabilen β -Siliziumkarbid-Ausscheidungen der bevorzugte Prozeß zum Spannungsabbau bei den $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten mit niedrigen Kohlenstoff-Konzentrationen.

Bei den derzeitigen hohen Temperaturen des Diamantdepositionsprozesses lassen sich durch die Verwendung von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten keine ausgedehnten, relaxierten Pufferschichten herstellen, deren Gitterparameter im Verhältnis zum Gitterparameter von Diamant ein exaktes Verhältnis von „drei-zu-zwei“ einnimmt. Die Spannungsrelaxation von pseudomorph deponierten Pufferschichten findet bereits in der Nukleationsphase durch die Bildung von β -Siliziumkarbid-Ausscheidungen mit Durchmesser von bis zu 10 nm statt. Dadurch ist es allerdings möglich, lokal β -Siliziumkarbid mit einer epitaktischen Orientierungsbeziehung zur umliegenden Pufferschicht herzustellen. Die Deposition von Diamant auf solchen relaxierten $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten zeigt lokal direkte Ankopplungen der Netzebenen an der Grenzfläche mit einer nahezu epitaktischen Orientierungsbeziehung zwischen Diamant- und Pufferschicht-Gitter (Abb. 4.24).

5.3 Struktur der Diamant-Substrat-Grenzflächen

Die Struktur der Grenzfläche betrifft insbesondere die Facettierung, die Siliziumkarbid-Zwischenschichten und die Ankopplung der Netzebenen an der Diamant-Substrat-Grenzfläche. Ein spezielles Koinzidenzgitter-Modell beschreibt die Diamant-Silizium- und die Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche quantitativ in drei Dimensionen. Da sich die Grenzflächen während der Diamantdeposition bei Temperaturen von etwa 800 °C bilden, wird der mögliche Einfluß der unterschiedlichen, linearen Ausdehnungskoeffizienten von Diamant und Silizium berücksichtigt. Bei Grenzflächen mit einem kleinen Verkippungswinkel zwischen Diamant und Substrat kann der Verkippungswinkel mit der atomaren Struktur der terminierenden Diamant-Netzebenen an der Grenzfläche korreliert werden. Hierzu wird die Diamant-Silizium-Grenzfläche im Modell einer Kleinwinkel-Kippkorngrenze beschrieben.

5.3.1 Facettierung und Ankopplung der Netzebenen an den Grenzflächen

Grenzflächenkonfigurationen mit direkter Ankopplung der Diamant-Netzebenen an das Substrat-Kristallgitter und Konfigurationen mit ausgedehnten Bereichen amorphen Kohlenstoffs sind zu beobachten. Abbildung 5.3 zeigt schematisch vier Grenzflächen auf. Abbildung 5.3 stellt die {111}-Facettierung der Silizium-Inseln und der dünnen nanokristallinen Siliziumkarbid-Zwischenschicht dar, wie sie sich in der Nukleationsphase bilden (Abb. 4.1). Die Facetten sind offensichtlich stabil im Plasma und führen zu Grenzflächen zwischen Diamant und der nanokristallinen Zwischenschicht, welche ebenfalls parallel zu den {111}-Netzebenen facettiert sind (Abb. 4.27). Bei solchen facettierten Grenzflächen koppeln die Netzebenen direkt aneinander an. Die Facettierung parallel zu den {111}-Netzebenen führt zu relativ glatten Grenzflächen. Eine Facettierung des Diamantgitters direkt an das Siliziumkarbid-Substrat, wie es in Abb. 4.33 gezeigt wurde, ist schematisch in Abb. 5.3(c) dargestellt. Neben der Ankopplung des Diamantgitters über eine nanokristalline Siliziumkarbid-Zwischenschicht an das Siliziumgitter wird auch eine direkte Ankopplung der Diamant-Netzebenen an die Silizium-Netzebenen beobachtet (Abb. 4.24, Abb. 4.22). Zwischen den Bereichen mit direkter Ankopplung haben sich Grenzflächen-Fremdphasen aus amorphem Kohlenstoff gebildet (Abb. 4.28, 4.34, 4.35, 4.36). Diese sind schematisch in Abb. 5.3(d) dargestellt. Im Gegensatz zu den facettierten Grenzflächen mit direkter Netzebenenankopplung kann über die amorphen Zwischenschichten mit Schichtdicken von 3 – 50 nm keine Orientierungsinformation des Substrates auf das Diamantkorn übertragen werden.

Gerade die Struktur der Grenzflächen mit direkter Ankopplung der Netzebenen ist für die Deposition hochorientierter Diamantschichten von Interesse. Koinzidenzgitter-Modelle und Strukturen der Grenzflächen werden im folgenden für die direkte Ankopplungen der Netzebenen betrachtet.

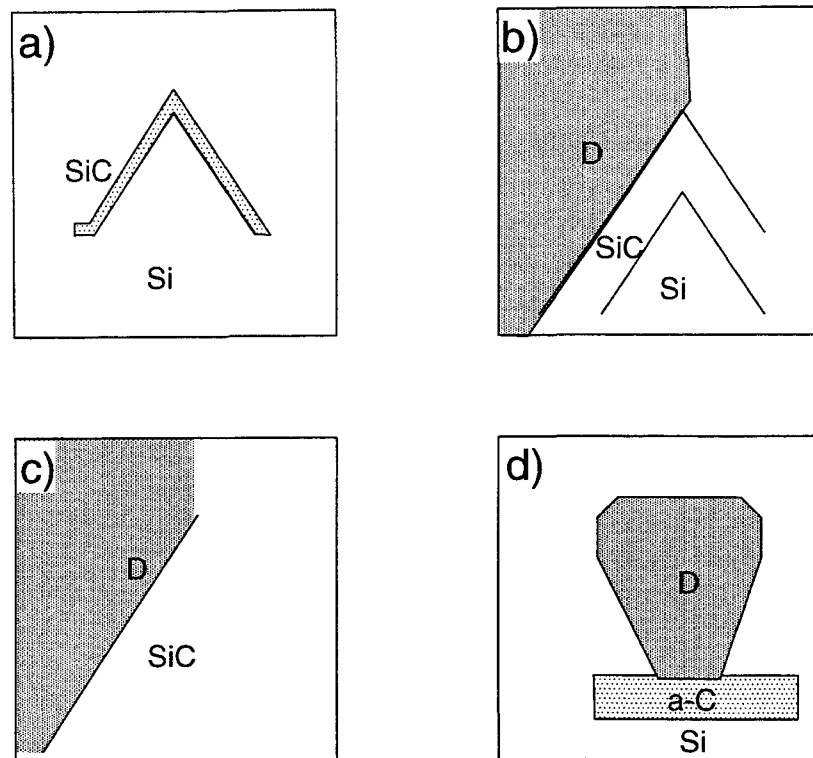


Abbildung 5.3: Schematische Zeichnung zu Grenzflächenkonfigurationen mit Facettierungen parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen (a)-(c) und Grenzfläche mit amorpher Kohlenstoff-Zwischenschicht (d). (a) Silizium-Inseln mit nahezu epitaktisch orientierter, nanokristalliner β -Siliziumkarbid-Zwischenschicht, (b) Diamant-Siliziumkarbid-Silizium-Grenzfläche, (c) Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche und (d) Diamant-Silizium-Grenzfläche mit amorpher Kohlenstoff-Zwischenschicht (a-C).

5.3.2 Koinzidenzgitter-Modell

Das Verhältnis der Netzebenen, wie es im Mittel an der Diamant-Silizium-Grenzfläche beobachtet wurde (Abb. 4.24 - 4.26), entspricht einem Verhältnis von „drei-zu-zwei“ oder im Falle der Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche einem Verhältnis von „fünf-zu-vier“ (Abb. 4.27 und Abb. 4.33). Diese beobachtete Ankopplung der Netzebenen entlang einer Linie kann im Rahmen eines Strukturmodells auf drei Dimensionen erweitert werden. Hierzu wird das Modell des Koinzidenzgitters (*coincidence-site lattice, CSL*) herangezogen, welches z.B. zur Beschreibung von energetischen Eigenschaften von Korngrenzen innerhalb eines Materials verwendet wird. In diesem Modell haben Korngrenzen mit niedriger Energie eine hohe Anzahl von zusammentreffenden Atompositionen (Koinzidenzgitterpunkte), wenn in einem Gedankenexperiment die beiden Kristallbereiche über die Korngrenze hinweg ineinander geschoben werden. Hiermit kann das bevorzugte Auftreten diskreter Verkipfungswinkel an Korngrenzen qualitativ erklärt werden. Zur Beschreibung der Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Materialien wird das Konzept des Koinzidenzgitters generalisiert [Bal82]. Es wird hierbei der Begriff des NCSL-Modells (*near coincidence-site lattice, NCSL*) verwendet. Dieses Modell wurde erstmals von Jia *et al.* [Jia95] auf die Diamant-Silizium-Grenzfläche übertragen. Im

folgenden werden auf der Basis des NCSL-Modells für die epitaktisch orientierten Diamant-Silizium- und die Diamant-Siliziumkarbid-Grenzflächen Dichten der Koinzidenzpunkte in einem gemeinsamen Koinzidenzgitter bestimmt.

Im Falle der Diamant-Silizium-Grenzfläche wird ein Koinzidenzgitter im Rahmen des NCSL-Modells konstruiert, dessen Gitterparameter a_{NCSL} das Dreifache des Gitterparameters vom Diamant beträgt. Um ein exaktes „drei-zu-zwei“-Verhältnis zwischen dem Diamant- und Siliziumgitter zu modellieren, wird das elastisch weichere Siliziumgitter um 1,5% isotrop gestaucht. Dann entspricht der Gitterparameter a_{NCSL} dem Zweifachen des Siliziumgitters. Abbildung 5.4 zeigt hierfür das spezielle Koinzidenzgitter. Exemplarisch sind drei Einheitszellen

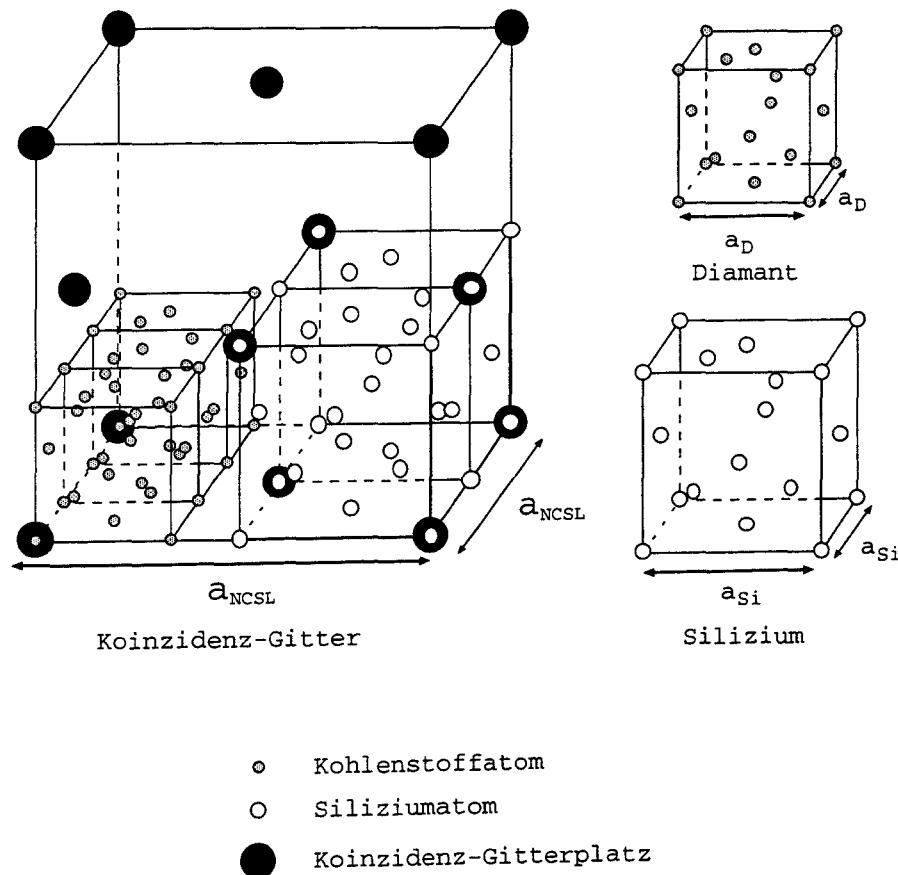


Abbildung 5.4: „Drei-zu-zwei“-Verhältnis zwischen Diamant und Silizium: Kubisch-flächenzentriertes Koinzidenzgitter im NCSL-Modell mit Gitterparameter a_{NCSL} . Im Rahmen dieses Strukturmodells stimmt das Volumen von drei Einheitszellen des Diamantgitters mit dem von zwei Einheitszellen des Siliziumgitters überein.

des Diamantgitters und zwei Einheitszellen des Siliziumgitters in das gemeinsame Koinzidenzgitter eingezeichnet. Überlagernde Gitterpositionen von Kohlenstoff- und Siliziumatomen führen zu Koinzidenzpositionen. Aus diesen gemeinsam eingenommenen Gitterplätzen kann nun ein neues Gitter aufgebaut werden, das NCSL. In diesem Gitter sind die Koinzidenz-Gitterpositionen mit schwarzen Punkten in der Abb. 5.4 gekennzeichnet. Aus der Verallgemeine-

rung des „drei-zu-zwei“-Verhältnisses der Diamant-Silizium-Grenzfläche auf die Volumeneigenschaften folgt, daß ein Koinzidenzgitter aus $3^3 = 27$ Einheitszellen des Diamantgitters und aus $2^3 = 8$ Einheitszellen des Siliziumgitters ausgebaut ist.

Im Falle der Diamant- β -Siliziumkarbid-Grenzfläche wird ein Koinzidenzgitter konstruiert, dessen Gitterparameter a_{NCSL} das Fünffache des Gitterparameters vom Diamant beträgt. Ein exaktes „fünf-zu-vier“-Verhältnis zwischen Diamant- und Siliziumkarbidgitter wird erreicht, wenn beispielsweise das Siliziumkarbidgitter um 2,3% isotrop gedehnt wird. Damit gilt für den NCSL-Gitterparameter $a_{\text{NCSL}} = 5 \cdot a_{\text{D}} = 4 \cdot a_{\text{Si}}$. Dieses Gitter ist wieder ein kubisch-flächenzentriertes Gitter und ist in Abb. 5.5 dargestellt. Es sind entlang einer Kantenlänge

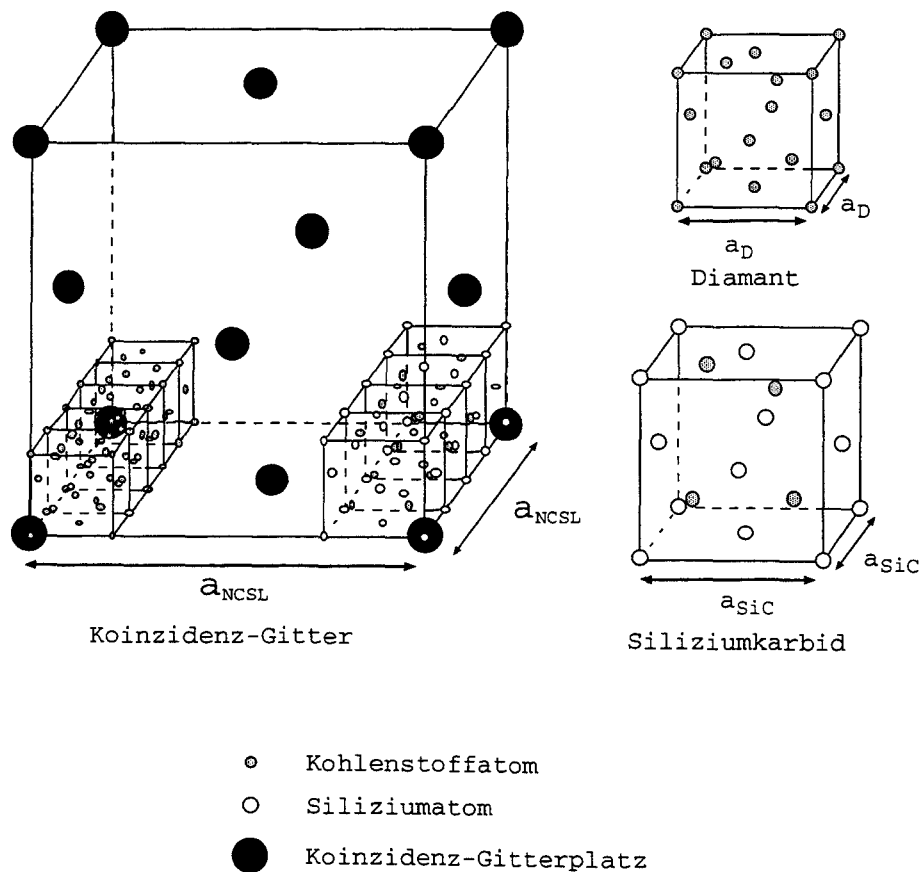


Abbildung 5.5: „Fünf-zu-vier“-Verhältnis zwischen Diamant und β -Siliziumkarbid: Kubisch-flächenzentriertes Koinzidenzgitter im NCSL-Modell mit Gitterparameter a_{NCSL} . Das Volumen von fünf Einheitszellen des Diamantgitters stimmt mit dem Volumen von vier Einheitszellen des Siliziumkarbidgitters überein.

a_{NCSL} des Koinzidenzgitters fünf Einheitszellen des Diamantgitters bzw. vier Einheitszellen des Siliziumkarbidgitters eingezeichnet. Aus der Verallgemeinerung des „fünf-zu-vier“-Verhältnisses der Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche folgt, daß das Koinzidenzgitter aus $5^3 = 125$ Einheitszellen des Diamantgitters und aus $4^3 = 64$ Einheitszellen des Siliziumkarbidgitters ausgebaut ist.

Um die beiden vorgestellten NCSL-Modelle für die Diamant-Silizium- und die Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche auch quantitativ beschreiben zu können, wird im folgenden die Dichte der Koinzidenzpunkte in den beiden Gittern der Abb. 5.4 und Abb. 5.5 berechnet. Im Rahmen des konventionellen Koinzidenzgitter-Modells (*CSL*) wird die Größe Σ als ein Maß für die Dichte der Koinzidenzpunkte betrachtet, welche in Gl. 5.5 definiert ist.

$$\Sigma = \frac{\text{Volumen der Elementarzelle des Koinzidenzgitters}}{\text{Volumen der Elementarzelle des Kristallgitters}} \quad (5.5)$$

Für das Koinzidenzgitter im NCSL-Modell ist ein weiterer Parameter nötig, da es bei zwei Substanzen auch zwei unterschiedliche Volumina der Elementarzelle gibt. Die Volumina der Elementarzellen von Diamant, Silizium und Siliziumkarbid sind im folgenden mit ω_D , ω_{Si} und ω_{SiC} bezeichnet. Im Falle des Diamant-Silizium-Koinzidenzgitters (Abb. 5.4) ist das Volumen der Elementarzelle des Koinzidenzgitters mit $\omega_{NCSL}^{3:2}$ und im Falle des Diamant-Siliziumkarbid-Koinzidenzgitters mit $\omega_{NCSL}^{5:4}$ gekennzeichnet. Das Volumen der Elementarzelle des Koinzidenzgitters berechnet sich aus dem Volumen der Einheitszelle des Koinzidenzgitters dividiert durch die Anzahl der Koinzidenzpunkte innerhalb der Einheitszelle. Für das NCSL-Modell der Diamant-Silizium- und der Diamant-Siliziumkarbid-Grenzflächen befinden sich aufgrund der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur jeweils 4 Koinzidenzpunkte pro Einheitszelle. Nach Baluffi *et al.* [Bal82] werden zunächst auf die jeweilige Substanz bezogene Koinzidenzpunktdichte Σ_D , Σ_{Si} und Σ_{SiC} berechnet.

Für das „drei-zu-zwei“-Verhältnis zwischen Diamant und Silizium gilt:

$$\Sigma_D = \frac{\omega_{NCSL}^{3:2}}{\omega_D} \quad (5.6)$$

$$\Sigma_{Si} = \frac{\omega_{NCSL}^{3:2}}{\omega_{Si}} \quad (5.7)$$

Das Volumen des Koinzidenzgitters entspricht $3^3 = 27$ Einheitszellen des Diamantgitters mit dem Volumen Ω_D . Gitter mit der Diamant- oder auch Zinkblende-Struktur bestehen aus 8 Atomen pro Einheitszelle. Damit folgt für die relative Koinzidenzpunktdichte:

$$\Sigma_D = \frac{27 \cdot \Omega_D}{4} : \frac{\Omega_D}{8} = 54 \quad (5.8)$$

$$\Sigma_{Si} = \frac{8 \cdot \Omega_{Si}}{4} : \frac{\Omega_{Si}}{8} = 16 \quad (5.9)$$

$$\frac{\Sigma_D}{\Sigma_{Si}} = 3,38 \quad (5.10)$$

In Übereinstimmung mit Jia *et al.* [Jia95] wird für das aus Diamant- und Silizium-Einheitszellen aufgebaute Koinzidenzgitter bei gleicher Orientierung der beiden Substanzen ein Quotient der relativen Koinzidenzpunktdichten Σ_D/Σ_{Si} von 3,38 bestimmt. Baluffi *et al.* [Bal82] geben als Kriterium für ein NCSL mit niedriger Verspannungsenergie an, daß das Verhältnis $\Sigma_D/\Sigma_{Si} = 3,38$ nahe dem Quotienten der Volumen der unverspannten Elementarzellen $\omega_{Si}/\omega_D = 3,53$ ist. Um einen Vergleichswert des Koinzidenzgittermodells der Diamant-Silizium-Grenzfläche zum Modell der Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche zu erhalten, wird eine relative Abweichung des Verhältnisses der relativen Koinzidenzpunktdichten

$\Delta R^{3:2}$ von -4% in Gleichung 5.11 berechnet.

$$\Delta R^{3:2} = \frac{3,38 - 3,53}{3,53} = -4\% \quad (5.11)$$

Eine analoge Betrachtung kann nun für das „fünf-zu-vier“-Verhältnis zwischen dem Diamant- und dem Siliziumkarbidgitter durchgeführt werden.

$$\Sigma_D = \frac{\omega_{\text{NCSL}}^{5:4}}{\omega_D} \quad (5.12)$$

$$\Sigma_{\text{Si}} = \frac{\omega_{\text{NCSL}}^{5:4}}{\omega_{\text{Si}}} \quad (5.13)$$

Das Volumen des Koinzidenzgitters beträgt $5^3 = 125 \cdot \Omega_D$ mit insgesamt 4 Koinzidenzgitter-Atompositionen pro Koinzidenzgitter-Einheitszelle (Abb. 5.5). Die relativen Koinzidenzpunktdichten betragen:

$$\Sigma_D = \frac{125 \cdot \Omega_D}{4} : \frac{\Omega_D}{8} = 250 \quad (5.14)$$

$$\Sigma_{\text{SiC}} = \frac{64 \cdot \Omega_{\text{SiC}}}{4} : \frac{\Omega_{\text{SiC}}}{8} = 128 \quad (5.15)$$

$$\frac{\Sigma_D}{\Sigma_{\text{SiC}}} = 1,95 \quad (5.16)$$

Ein Vergleich des Verhältnisses von $\Sigma_D/\Sigma_{\text{SiC}} = 1,95$ mit dem Verhältnis der Volumen der Einheitszellen im unverspannten Zustand zwischen Diamant und Siliziumkarbid liefert $\omega_{\text{SiC}}/\omega_D = 1,82$. Die relative Abweichung, ΔR , des verspannten Zustandes im dreidimensionalen Koinzidenzgitter-Modell zum unverspannten Zustand wird in Gleichung 5.17 berechnet und beträgt 7% .

$$\Delta R^{5:4} = \frac{1,95 - 1,82}{1,82} = 7\% \quad (5.17)$$

Ein Vergleich der beiden Berechnungen für die Verallgemeinerung des „drei-zu-zwei“-Verhältnisses zwischen Diamant und Silizium und dem „fünf-zu-vier“-Verhältnis zwischen Diamant und Siliziumkarbid auf drei Dimensionen ergibt zwei wesentliche Merkmale: Zum einen bleibt aufgrund der kubischen Struktur der beiden Koinzidenzgitter die Gitterfehl-anpassung für die Diamant-Silizium-Grenzfläche auch in drei Dimensionen kleiner als für die Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche, zum anderen unterscheiden sich die beiden Systeme durch das Vorzeichen der benötigten Gitterfehl-anpassung. Während bei der Diamant-Silizium-Grenzfläche eine isotrope Stauchung des elastisch weicheren Siliziumgitters nötig ist, muß das Siliziumkarbidgitter im Mittel isotrop gedehnt werden.

Da weder das „drei-zu-zwei“-Verhältnis noch das „fünf-zu-vier“-Verhältnis aufgrund der Gitterparameter exakt erfüllt ist, kommt es lokal zu den beobachteten Abweichungen von diesen mittleren Ankopplungsverhältnissen, z.B. im unteren Bildbereich der Abb. 4.33. Die direkte Ankopplung der Netzebenen an den Grenzflächen ist nur über Bereiche von mehreren Nanometern zu beobachten. Daher ist zu vermuten, daß die dazwischenliegenden, amorphen Grenzflächenphasen einen weiteren bedeutenden Beitrag zur Spannungsrelaxation leisten.

Die bisherigen Betrachtungen des „drei-zu-zwei“-Verhältnisses der Diamant-Silizium-Grenzfläche und des „fünf-zu-vier“-Verhältnisses der Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche gingen von den Gitterparametern bei Raumtemperatur aus. Da die Diamant-Silizium- bzw. die Diamant-Siliziumkarbid-Grenzflächen sich bei den hohen Temperaturen von etwa 800 °C während des Depositionsprozesses bilden, wird im folgenden am Beispiel der Diamant-Silizium-Grenzfläche gezeigt, daß die Gitterfehlانpassung im „drei-zu-zwei“-Verhältnis bei diesen Temperaturen nahezu identisch mit der bei Raumtemperatur ist. Für diese Abschätzung wird der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ für Diamant und Silizium herangezogen.

5.3.3 Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Der Gitterparameter $a(T)$ bei einem Festkörper hängt in guter Näherung linear mit der Temperatur T zusammen, wie es in Gl. 5.18 beschrieben ist.

$$a(T) = a_0(1 + \alpha T) \quad (5.18)$$

Der Gitterparameter a_0 ist der bekannte Gitterparameter bei Raumtemperatur, T_R . Die Proportionalität wird durch den materialspezifischen und temperaturabhängigen, linearen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ ausgedrückt. Dieser ist nach Gl. 5.19 proportional zur partiellen Ableitung des Volumens V nach der Temperatur.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \quad (5.19)$$

Aus der Abb. 5.6 können die linearen, thermischen Ausdehnungskoeffizienten α bei der typischen Wachstumstemperatur von 795 °C (1068 K) und bei der Raumtemperatur (25 °C, 298 K) für Diamant extrapoliert und für Silizium interpoliert werden. Bei der Wachstumstemperatur weisen Diamant und Silizium ähnliche Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha(\text{Diamant}, 795^\circ\text{C}) = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha(\text{Silizium}, 795^\circ\text{C}) = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf. Der lineare Ausdehnungskoeffizient von Diamant ist allerdings bei Raumtemperatur mit $\alpha(\text{Diamant}, 25^\circ\text{C}) = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ deutlich kleiner als der lineare Ausdehnungskoeffizient von Silizium $\alpha(\text{Silizium}, 25^\circ\text{C}) = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die aus diesen linearen Ausdehnungskoeffizienten nach Gl. 5.18 berechneten, temperaturabhängigen Gitterparameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. An der Diamant-

	$a(25^\circ\text{C})$ [nm]	$a(795^\circ\text{C})$ [nm]
Diamant	0,3567	0,3583
Silizium	0,5431	0,5451

Tabelle 5.1: Gitterparameter von Diamant und Silizium bei Raumtemperatur (25 °C) und bei Wachstumstemperatur (795 °C).

Silizium-Grenzfläche koppeln lokal drei Netzebenen des Diamantgitters an zwei Netzebenen des Siliziumgitters. In dem „drei-zu-zwei“-Verhältnis kann nun die reduzierte Gitterfehlانpassung f nach Gl. 5.20 bei Raumtemperatur und bei Wachstumstemperatur berechnet werden.

$$f(\text{Diamant} - \text{Silizium})_{3:2} = \frac{3 \cdot a_D(T) - 2 \cdot a_{Si}(T)}{3 \cdot a_D(T)} \quad (5.20)$$

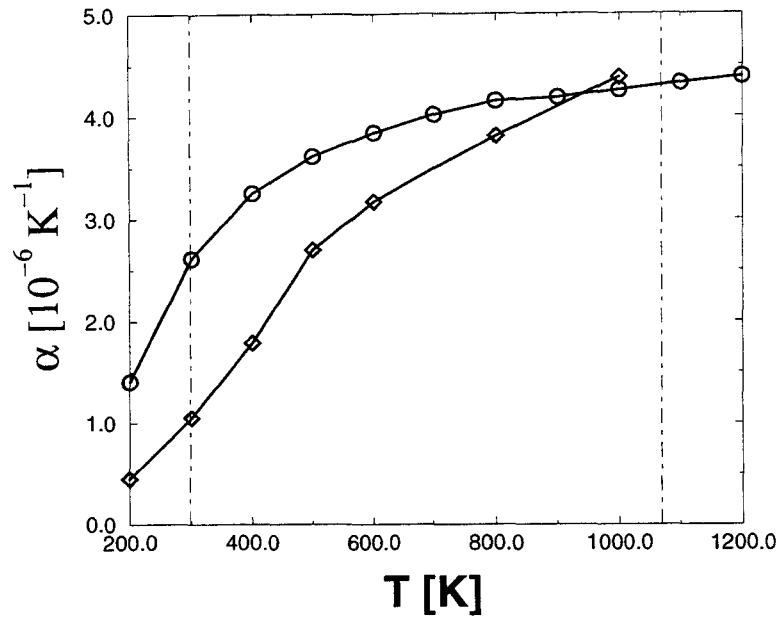


Abbildung 5.6: Linearer, thermischer Ausdehnungskoeffizient α von Naturdiamant (Type IIa, ◇) und von einkristallinem Silizium (○) [Ber94, Som94]. Die Punkt-Strich-Linien kennzeichnen die Isothermen der Raumtemperatur (25 °C) und der Wachstumstemperatur (795 °C).

Die Gitterfehlpassung f in dem „drei-zu-zwei“-Verhältnis der Diamant-Silizium-Grenzfläche beträgt bei Wachstumstemperatur 1,4 % und bei Raumtemperatur 1,5 %. Damit liegt während der Wachstumsphase eine etwas reduzierte Gitterfehlanpassung im Vergleich zur Gitterfehlanpassung bei Raumtemperatur vor.

5.3.4 Beschreibung der Grenzfläche im Modell einer Kleinwinkel-Kippkorngrenze

Eine symmetrische Kleinwinkel-Kippkorngrenze besteht aus einer periodischen Folge von Versetzungen. Der Kippwinkel θ zwischen den Körnern ergibt sich aus dem Betrag der Burgers-Vektorkomponente $|\vec{b}_{\text{tilt}}|$, die zur Kippung beiträgt, und dem Abstand d zwischen den eingebauten Versetzungen:

$$\tan \theta = \frac{|\vec{b}_{\text{tilt}}|}{d} \quad (5.21)$$

Für den Fall der symmetrischen Kleinwinkel-Kippkorngrenze ist diese Beschreibung nur sinnvoll, wenn die Orientierungsunterschiede zwischen den Körnern klein sind. Für $\theta > 20^\circ$ wird der Abstand d so klein, daß sich die Kernbereiche der Versetzungen überlappen. Dieses Modell wird im folgenden zur Beschreibung der Diamant-Silizium-Grenzfläche herangezogen. Der

hier betrachtete Verkipfungswinkel von 4° um die $[1\bar{1}0]$ -Zonenachse wird durch die Burgers-Vektorkomponente \vec{b}_{tilt} in $[001]$ -Richtung erreicht.

Abbildung 5.7 zeigt das Modell zur Beschreibung einer Diamant-Silizium-Grenzfläche mit kleinem Verkipfungswinkel θ ($< 20^\circ$). Es basiert auf dem Modell einer Kleinwinkelkorngrenze. In Analogie zu diesem Modell entspricht d dem mittleren Abstand zwischen zwei an der Grenz-

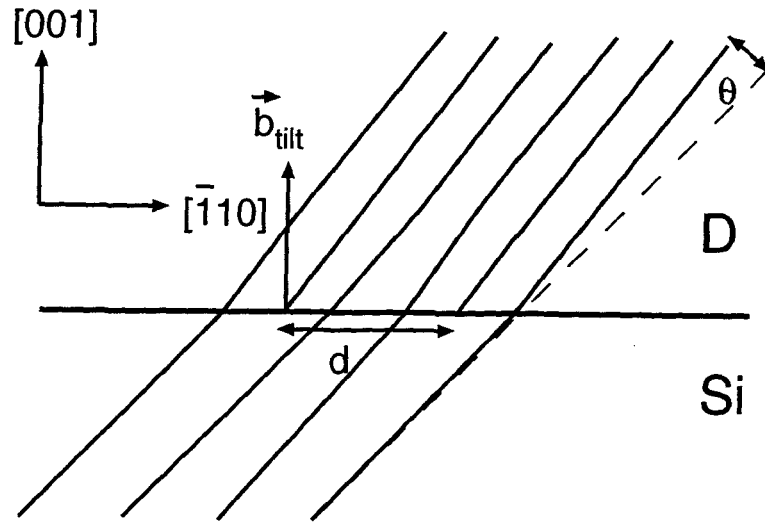


Abbildung 5.7: Modell einer Diamant-Silizium-Grenzfläche mit kleinem Verkipfungswinkel θ zwischen den $\{111\}$ -Netzebenen des Silizium- und des Diamantgitters.

fläche terminierenden Netzebenen. Die Komponente des Burgers-Vektors \vec{b}_{tilt} ist der Anteil des Burgers-Vektors, der zu einer Verkippfung des Diamantgitters in bezug zum Siliziumgitter um die $[1\bar{1}0]$ -Zonenachse beiträgt. Terminierende Diamant-Netzebenen an der Diamant-Silizium-Grenzfläche werden formal mit diesem Burgers-Vektor beschrieben.

Da der Abstand d zwischen zwei Versetzungen bei den beobachteten Grenzflächenstrukturen (Abb. 4.26) nicht konstant ist, wird zur Ermittlung des Kippwinkels θ die Differenz der mittleren Versetzungsdichten ($\delta_a - \delta_b$) verwendet. Analog zu Gleichung 5.21 ergibt sich damit der Kippwinkel θ zu:

$$\theta = \arctan\{(\delta_a - \delta_b) \cdot |\vec{b}_{\text{tilt}}|\} \quad (5.22)$$

Die überzähligen (111) -orientierten Diamant-Netzebenen (Abb. 2) führen zu 60° -Versetzungen mit Linienrichtungen $\vec{l} \parallel \langle 110 \rangle$ und Burgers-Vektoren $\vec{b} = \frac{a}{2}[101]$ oder $\vec{b} = \frac{a}{2}[011]$. Diese können mit den entsprechenden 60° -Versetzungen der eingeschobenen $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Netzebenen zu Lomer-Versetzungen gemäß der folgenden Reaktionsgleichungen reagieren:

$$\frac{a}{2}[101] + \frac{a}{2}[01\bar{1}] = \frac{a}{2}[110] \quad (5.23)$$

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] + \frac{a}{2}[011] = \frac{a}{2}[110] \quad (5.24)$$

Für den Fall, daß 60°-Versetzungen beider Arten in gleicher Anzahl vorhanden sind ($\delta_a = \delta_b$), sind beide Kristallgitter epitaktisch orientiert, d.h. $\theta = 0^\circ$.

In dem hier vorgestellten Fall einer 4°-Verkipfung sind Grenzflächen-Versetzungen beider Arten nicht in gleicher Anzahl vorhanden ($\delta_a > \delta_b$). Für die (111)-Diamant-Netzebenen liefern die Komponenten der Burgers-Vektoren $\vec{b} = \frac{a}{2}[101]$ und $\vec{b} = \frac{a}{2}[011]$ einen Beitrag zur Verkipfung. Die Vektorzerlegung wird am Beispiel des Burgers-Vektors $\vec{b} = \frac{a}{2}[011]$ gezeigt:

$$\vec{b} = \frac{a}{2}[011] \rightarrow \frac{a}{4}[\bar{1}10] + \frac{a}{4}[112] \quad (5.25)$$

$$\frac{a}{4}[112] \rightarrow \frac{a}{4}[110] + \frac{a}{2}[001] \quad (5.26)$$

d.h. der Beitrag zur Verkipfung durch diese Grenzflächenversetzungen beträgt $\vec{b}_{\text{tilt}} = \frac{a}{2}[001]$. Damit ergibt sich nun mit Gleichung 5.22 der Verkipfungswinkel,

$$\theta = \arctan\{(\delta_a - \delta_b) \cdot |\vec{b}_{\text{tilt}}|\} \quad (5.27)$$

$$= \arctan\{(1,5625 - 1,1159)\text{nm}^{-1} \cdot \frac{a_D}{2}\} \quad (5.28)$$

$$= 4,5^\circ \quad (5.29)$$

d.h. die Beschreibung der Diamant-Silizium-Grenzfläche als Kleinwinkel-Kippkorngrenze ergibt einen Kippwinkel von $\theta = 4,5^\circ$. Dies stimmt gut mit dem aus der $\langle 110 \rangle$ -Gitterabbildung (Abb. 4.24) ermittelten Kippwinkel von 4° überein.

Verkipfungen an der Grenzfläche zwischen dem Diamant- und dem Siliziumgitter lassen sich damit quantitativ ähnlich wie Kleinwinkel-Kippkorngrenzen mit einer periodischen Folge von Versetzungen beschreiben.

5.4 Struktur der Korngrenzen in Diamantfilmen

In CVD-Diamantfilmen optimaler Schichtqualität werden Zwillingskorngrenzen und Stapelfehler sowie Klein- und Großwinkelkorngrenzen beobachtet. Die Bildung von Zwillingskorngrenzen wird in zwei Mechanismen unterteilt. In der frühen Nukleationsphase generieren sie auf den $\{111\}$ -Wachstumsfacetten isolierter Diamantkörner durch den Einbau von Fremdatomen. Im Gegensatz hierzu entstehen Zwillingskorngrenzen in der Wachstumsphase innerhalb des geschlossenen Diamantfilmes, um innere Spannungen zwischen den Diamantkörnern abzubauen. Die Kleinwinkelkorngrenze kann mit guter Übereinstimmung der Abstände und Burgers-Vektoren terminierender Diamant-Netzebenen mit dem Versetzungsmodell beschrieben werden. Die Facettierung von Großwinkelkorngrenzen wird auf das schnelle Wachstum der $\{100\}$ -Facetten in der frühen Wachstumsphase zurückgeführt. Zum Abschluß dieses Kapitels wird der Einfluß der Zugabe von Bor in das Plasma auf die Diamantdeposition diskutiert.

5.4.1 Bildung von Zwillingskorngrenzen und Stapelfehler

In CVD-Diamantfilmen ist die Zwillingskorngrenze der am häufigsten zu beobachtende, mikrostrukturelle Defekt im Transmissionselektronenmikroskop. Sie wird aufgrund ihrer Koinzidenzeigenschaften nach Gleichung 5.5 als $\Sigma=3$ -Korngrenze bezeichnet. Alle beobachteten Zwillingskorngrenzen sind parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen des Diamantgitters orientiert, sie wird deshalb als kohärente Zwillingskorngrenze bezeichnet. Eine Interaktion zweier $\Sigma=3$ -Korngrenzen führt zur Bildung einer $\Sigma=9$ -Korngrenze, wie es in der Abb. 4.41 dargestellt ist. Tabelle 5.2 listet die Dichte der Koinzidenzpunkte Σ , die Ebene der Korngrenze und die Symmetrieebene für die Zwillingskorngrenze erster und zweiter Ordnung auf [She93a, Nar90].

Σ	Ebene der Korngrenze	Symmetrieebene
3	$\{111\}$	$\{112\}$
9	$\{221\}$	$\{114\}$

Tabelle 5.2: Dichte der Koinzidenzpunkte Σ und zugehörige Ebene und Symmetrieebene der Korngrenze.

Die kohärente Zwillingskorngrenze ist z.B. durch die $\{111\}$ -Ebene der Korngrenze und durch die $\{112\}$ -Symmetrieebene charakterisiert. Ein Kristallbereich wird an der Symmetrieebene gespiegelt, um so in die Orientierung des Kristalls auf der anderen Seite der Korngrenze abgebildet werden zu können. Die Spannungen im Diamantgitter werden überwiegend durch Zwillingskorngrenzen und nicht z.B. durch Stufenversetzungen abgebaut, da die Bildung einer Zwillingskorngrenze auf den $\{111\}$ -Netzebenen im Diamantgitter energetisch günstiger ist als eine vergleichbare Bildung einer Stufenversetzung mit einem Burgers-Vektor von $a/2 \langle 110 \rangle$ [Nar90].

Spannungen in CVD-Diamantfilmen werden durch die Bildung von Zwillingskorngrenzen reduziert. Im folgenden werden zwei Mechanismen diskutiert, die zum einen in den Frühstadien der Diamantdeposition und zum anderen in der kolumnaren Wachstumsphase die erforderliche Spannung verursachen.

Abbildung 5.8 zeigt den schematisch dargestellten Spannungsverlauf während eines typischen Depositionsprozesses [Sch94]. In der Abb. 5.8(a) ist schematisch der Temperaturverlauf dargestellt. Für die Phasen I-III besteht eine konstante Wachstumstemperatur T_W . Nach dem Depositionsprozess wird die Probe auf die Raumtemperatur T_R abgekühlt. Abbildung 5.8(b) zeigt den Spannungsverlauf innerhalb des Diamantfilmes während des Wachstums (Phase I-III) und während der Abkühlungsphase (Phase IV). In der Phase I entwickeln sich zunächst isolierte Diamantkörner (Abb. 4.6). Es können noch keine inneren Spannungen zwischen den einzelnen Diamantkörnern aufgebaut werden. In Phase II wachsen die Diamantkörner zusammen und eine Zugspannung wird im Diamantfilm aufgebaut. Mißorientierte Diamantkörner werden aufgrund des selektiven Wachstumsprozesses überwachsen und Korngrenzen bilden sich. In Phase III besteht bereits das kolumnare Wachstum. Die inneren Spannung des Diamantfilmes ist konstant. In der Abkühlungsphase IV entsteht aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten (Abb. 5.6) von Diamant und Silizium-Substrat eine

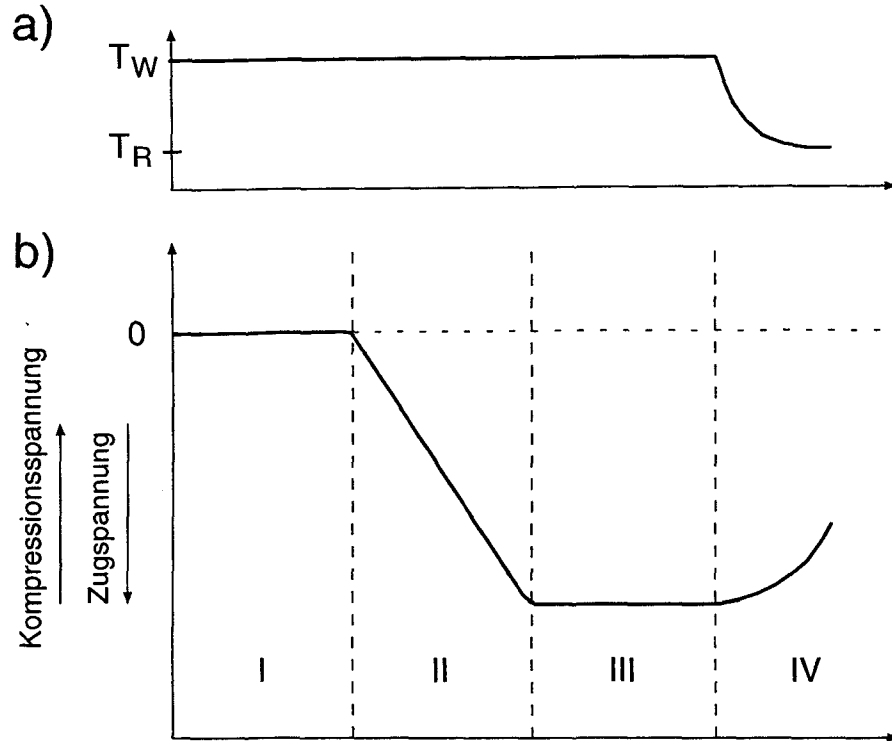


Abbildung 5.8: Schematische Zeichnung des Spannungsverlaufes während der Diamantdeposition [Sch94]. (a) Temperaturverlauf: Deposition der Schichten bei der Wachstumstemperatur T_W und Abkühlung auf Raumtemperatur T_R . (b) Spannungsverlauf: Phase I: Isoliertes Inselwachstum, Phase II: Beginn des selektiven Wachstums, Phase III: Kolumnares Wachstum, Phase IV: Abkühlung auf Raumtemperatur.

Kompressionsspannung. Diese gleicht die aufgrund innerer Spannungen verursachte Zugspannung nur teilweise aus, so daß die Diamantschichten nach der Deposition unter Zugspannung stehen.

Die innere Spannung in den Diamantfilmen ist abhängig von der Schichtdicke. Sie beträgt bei dünnen Filmen kleiner als $1\text{ }\mu\text{m}$ nur etwa $0,1\text{ GPa}$. Die thermische Spannung σ_{th} ist nach Gleichung 5.30 [Sch94] proportional der Differenz der Wachstumstemperatur T_W und der Raumtemperatur.

$$\sigma_{th} = E_d / (1 - \nu_d) \cdot \sum_{i=T_R}^{T_W} (\Delta\alpha_i \Delta T_i) \quad (5.30)$$

Der in Gleichung 5.30 auftretende Youngsche Elastizitätsmodul E_d wurde an etwa $12\text{ }\mu\text{m}$ hochorientierten Diamantfilmen zu 830 GPa bestimmt (Kapitel 4.4.4). Die Poisson-Zahl ν_D beträgt für Diamant $0,10$. Da bei den meisten hier in dieser Arbeit untersuchten Diamantschichten die Depositionstemperatur $795\text{ }^\circ\text{C}$ betrug, kann unter Hinzunahme des linearen, thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus der Abb. 5.6 die thermische Spannung abgeschätzt werden. Es werden zur Berechnung Temperaturintervalle von $\Delta T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ nach Gleichung 5.30 herangezogen und eine Abkühlung von $795\text{ }^\circ\text{C}$ auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ betrachtet. Daraus berechnet sich eine

thermische Kompressionsspannung von $\sigma_{th} = -0,4 \text{ GPa}$. Die Eigenspannung nach Deposition und Abkühlung beträgt für Schichtdicken von $0,5 \mu\text{m}$ bis $12,5 \mu\text{m}$ etwa $2,9 \text{ GPa}$ (Kapitel 4.4.3). Offensichtlich entsprechen diese Schichten dem Bereich III in Abb. 5.8. Auch nach der Abkühlung stehen die Diamantfilme unter einer Zugspannung. Die inneren Spannungen sind also erheblich größer als die thermische Spannung, die eine Kompressionsspannung in den Diamantfilmen verursacht, wie es auch von Schwarzbach *et al.* gemessen wurde [Sch94]. Eine quantitativ gute Übereinstimmung der gemessenen Eigenspannung von $2,9 \text{ GPa}$ wird mit dem von Schreck *et al.* bestimmten Eigenspannungswert erzielt. Sie geben einen Eigenspannungswert von $2,7 \text{ GPa}$ für einen $0,5 \mu\text{m}$ CVD-Diamantfilm an, der bei einer Nukleationsspannung von -200 V abgeschieden wurde [Sch98].

Abbildung 5.9 zeigt schematisch zwei Typen von Zwillingskorngrenzen in Diamantkörnern. In der frühen Wachstumsphase sind Zwillingskorngrenzen auf den $\{111\}$ -Wachstumsfacetten

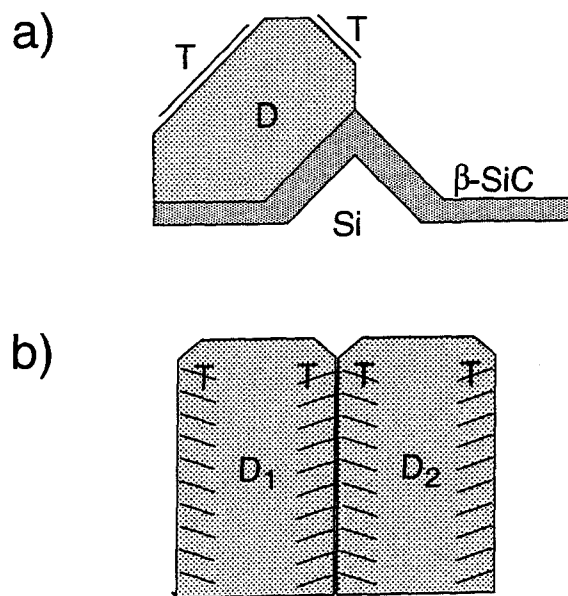


Abbildung 5.9: Schematische Zeichnung von Zwillingskorngrenzen in Diamantfilmen. (a) Zwillingskorngrenzen (T) in den $\{111\}$ -Wachstumsfacetten isolierter Diamantkörner der frühen Wachstumsphase. (b) Zwillingskorngrenzen (T) in der Nähe der Korngrenzen zwischen den kolumnar wachsenden Diamantkörnern der späten Wachstumsphase.

isolierter Diamantkörner zu beobachten. Dies ist in Abb. 4.6 gezeigt und in Abb. 5.9(a) schematisch dargestellt. Die Korngrenzen bilden sich in der späten Nukleations- oder in der frühen Wachstumsphase, in der nach Abb. 5.8 noch keine inneren Spannungen aufgrund des Zusammenwachsens der Diamantkörner vorhanden sind. Als Ursprung für die Bildung der Zwillingskorngrenzen ist ein Einbau von Fremdatomen (z.B. Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff) beim Wachstum der $\{111\}$ -Facetten anzusehen, wie es auch von Wurzinger *et al.* vermutet wird [Wur95]. Dieser Einbau verursacht Spannungen im Diamantfilm, die durch die Bildung von Zwillingskorngrenzen parallel zu den $\{111\}$ -Facetten relaxieren. Die Aufsichtsaufnahme von Zwillingskorngrenzen in Abb. 4.37 zeigte eine am Rand deutlich erhöhte Defektdichte im Vergleich zur Kristallmitte. Aus der Querschnittsaufnahme dieser Probe in Abb. 4.12 wird

ersichtlich, daß die defektreichen Ränder mit den $\{111\}$ -Oberflächenfacetten korrelieren. Auch aus diesen Aufnahmen ist daher auf eine Bildung von Zwillingskorngrenzen auf den $\{111\}$ -Oberflächenfacetten während des Wachstums zu schließen. In Übereinstimmung hiermit beobachteten auch andere Gruppen eine deutlich erhöhte Defektdichte auf den $\{111\}$ -Facetten im Vergleich zur Defektdichte auf den (001)-Facetten aufgrund der Bildung von Zwillingskorngrenzen [Luy92, Boz96].

Die Querschnittsaufnahme in Abb. 4.14 zeigt das regelmäßige Auftreten von Zwillingskorngrenzen in der Nähe der senkrecht zur Substratoberfläche verlaufenden Korngrenzen. Zwillingskorngrenzen sind über die gesamte Schichtdicke von bis zu $10\mu\text{m}$ zu beobachten. Solche Zwillingskorngrenzen parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen des Diamantgitters sind schematisch in Abb. 5.9(b) dargestellt. Der regelmäßige Einbau der Zwillingskorngrenzen deutet auf einen regelmäßigen Abbau von Spannungen während des Schichtwachstums hin. Aus der schematischen Darstellung des Spannungsverlaufes in Abb. 5.8 (b) der Phasen II und III geht hervor, daß der Diamantfilm trotz der Bildung der Zwillingskorngrenzen unter Zugspannung steht [Sch94]. Die Bildung dieser Zwillingskorngrenzen wird auf die Relaxation von inneren Spannungen im Diamantfilm zurückgeführt. Während des kolumnaren Wachstums ist die überwiegende Anzahl von Zwillingskorngrenzen in der Nähe der senkrecht zur Substratoberfläche orientierten Korngrenzen zu beobachten, dies ist auch in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Aufsichtsprüben solcher kolumnar gewachsener Diamantfilme zu erkennen (Abb. 4.15).

5.4.2 Beschreibung von Kleinwinkelkorngrenzen im Versetzungsmodell

Kleinwinkelkorngrenzen im Diamant konnten erstmals mit atomarer Auflösung in der [001]-Zonenachse beobachtet werden. Die Abb. 4.44 und 4.46 zeigen zwei hochauflösende Gitterabbildung von Kleinwinkelkorngrenze im Diamantgitter mit einem Verdrehungswinkel θ von 3° bzw. 4° . In dieser Zonenachse bilden die beiden $\{220\}$ -Netzebenenscharen des Diamantgitters mit einem Netzebenenabstand von $0,126\text{ nm}$ ein quadratisches Muster in der Abbildung. Ein Burgers-Vektor-Umlauf um die Kristallgebiete mit terminierenden Netzebenen innerhalb der Korngrenze ergibt eine projizierte Komponente von $\vec{b} = \frac{a}{4} \langle 110 \rangle$. Im rechten Bildausschnitt der Abb. 4.44 sind die terminierenden Netzebenen symmetrisch angeordnet. Das Modell einer solchen symmetrischen Kleinwinkelkorngrenze ist in Abb. 5.10 gezeigt. An der Grenzfläche terminieren Netzebenen in regelmäßigen Abständen d zwischen den beiden Diamantgittern und kompensieren damit den Verkippungswinkel θ . Die an der Kleinwinkelkorngrenze terminierenden Netzebenen können formal mit einem Burgers-Vektor \vec{b} beschrieben werden. Der Quotient aus dem Betrag des Burgers-Vektors b und dem Abstand d ergibt nach Gleichung 5.31 näherungsweise den Winkel θ zwischen den beiden Diamantkörnern.

$$\frac{b}{d} = 2 \cdot \sin \frac{\theta}{2} \approx \theta \quad (5.31)$$

Dieser Zusammenhang wird im folgenden auf die beobachtete Kleinwinkelkorngrenze der Abb. 4.44 übertragen. Der mittlere Abstand d zwischen den terminierenden Netzebenen beträgt $1,9\text{ nm}$. Hieraus wird unter Berücksichtigung des Betrages des Burgers-Vektors von $b =$

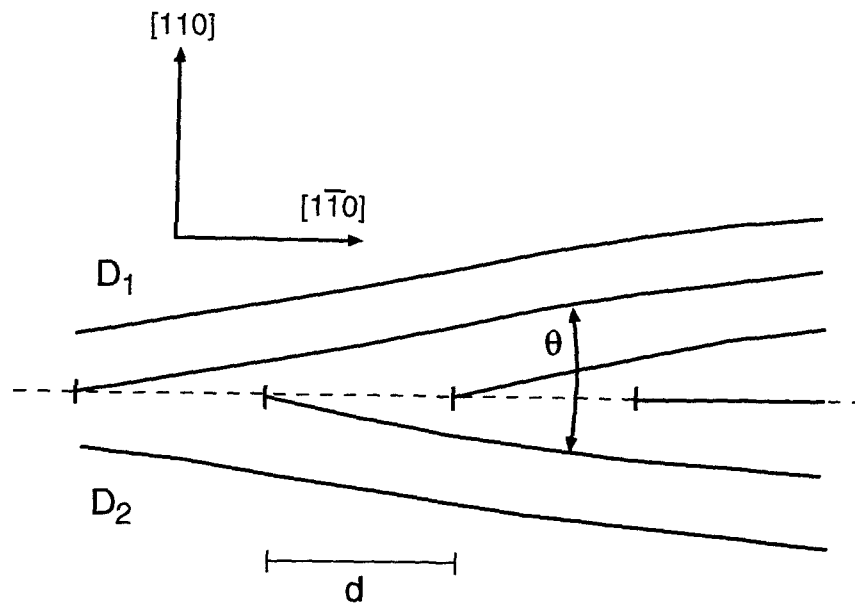


Abbildung 5.10: Modell einer symmetrischen Kleinwinkelkorngrenze zwischen den Diamantkörnern D_1 und D_2 . An der Kleinwinkelkorngrenze terminieren Netzebenen in regelmäßigen Abständen d .

0,126 nm nach Gleichung 5.31 ein Verdrehungswinkel von $3,8^\circ$ bestimmt, welcher in guter Übereinstimmung mit dem direkt aus der hochauflösenden Gitterabbildung ermittelten Winkel von 3° ist (Abb. 4.44) [Wit97c].

Die Kleinwinkelkorngrenzen in Diamantfilmen sind durch den Burgers-Vektor $\vec{b} = \frac{a}{4} \langle 110 \rangle$ charakterisiert, der kein Translationsvektor des Diamantgitters ist. Offensichtlich haben sich daher diese Kleinwinkelkorngrenzen während des kolumnaren Wachstums gebildet. Die in der $[001]$ -Zonenachse untersuchten Kleinwinkelkorngrenzen in Diamantfilmen lassen sich mit dem Modell einer symmetrischen Kleinwinkelkorngrenze qualitativ beschreiben. Die hochauflösende Gitterabbildung liefert den absoluten Betrag des Burgers-Vektors im Unterschied zu früheren Bestimmungen der Natur dieser terminierenden Netzebenen, die mittels konventioneller Transmissionselektronenmikroskopie nur die Richtung bestimmen konnten und aufgrund der Annahme eines Gitter-Translationsvektor auf einen Burgers-Vektor von $a/2 [110]$ geschlossen hatten [Siv94].

5.4.3 Facettierung von Großwinkelkorngrenzen

Großwinkelkorngrenzen mit Kippwinkeln größer als 15° sind oft in der Nähe der Grenzfläche parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen facettiert (Abb. 4.47). Abbildung 5.11 zeigt schematisch die Konstellation einer Großwinkelkorngrenze. Die beiden Diamantkörner D_1 und D_2 sind gegeneinander verkippt, und die Korngrenze ist parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen facettiert. Die Oberflächenfacetten sind meist parallel zu den (001) -Netzebenen orientiert.

Beim Wachstum isolierter Diamantkörner in der Nukleationsphase ist bereits eine Facettie-

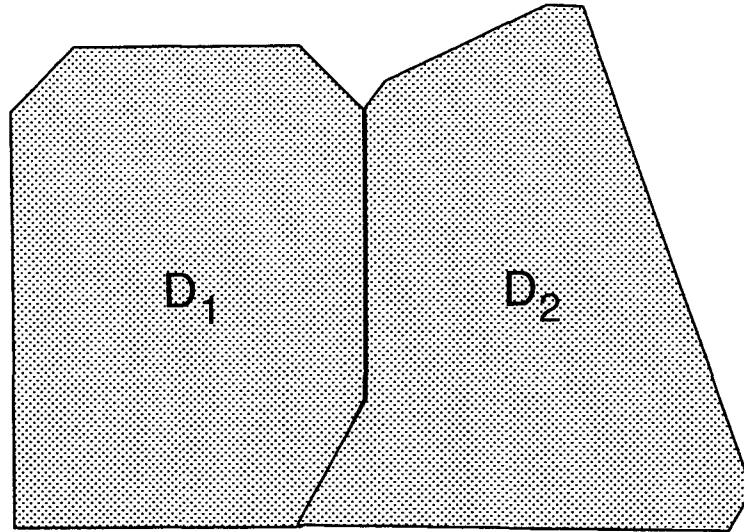


Abbildung 5.11: Schematische Zeichnung von Großwinkelkorngrenzen in CVD-Diamantfilmen. Kippwinkel um die $[110]$ -Zonenachse zwischen den Diamantkörnern D_1 und D_2 . Die Korngrenze ist parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen facettiert.

rung der Wachstumsoberflächen parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen vorhanden (Abb. 4.6). Die äußeren Prozeßparameter werden so eingestellt, daß insbesondere ein Wachstum der $\{111\}$ -Facetten gefördert wird, dadurch stellt sich die gewünschte (001) -Textur der Diamantfilme aufgrund des selektiven Wachstumsprozesses ein (Kapitel 5.1.2, [Wil94]). Beim Zusammenwachsen zweier Diamantkörner D_1 und D_2 treffen damit auch die $\{111\}$ -Facetten der jeweiligen Diamantkörner aufeinander. Insbesondere in der selektiven Wachstumsphase innerhalb der ersten Mikrometer des Filmwachstums bilden sich daher Großwinkelkorngrenzen parallel zu den $\{111\}$ -Netzebenen, wenn facettierte Diamantkörner während des Wachstumsprozesses aufeinander stoßen und zwischen ihnen eine Mißorientierung vorliegt.

5.4.4 Einfluß der Bor-Dotierung auf die Orientierung der Korngrenzen

Eine Reduktion der mittleren Halbwertsbreiten der Rotationswinkel um die $[001]$ -Substratnormale von CVD-Diamantfilmen kann durch die Zugabe von Bor in das Plasma bei der Deposition einer Bor-dotierten, zweiten Schicht auf einen nominell undotierten, hochorientierten Diamantfilm erreicht werden (Kapitel 4.1.2, 4.3.4 und 4.4.2). Schematisch ist dieser Effekt in Abb. 5.12 dargestellt. Im einzelnen können folgende physikalischen Prozesse zur Erklärung herangezogen werden:

- (i) Die durch Bor-Zugabe entstandenen Korngrenzen weisen in der hochauflösenden Gitterabbildung in Abb. 4.51 Facettierungen parallel zu den (001) - und den $\{111\}$ -Netzebenen auf. Es ist anzunehmen, daß sich diese beiden Typen von Oberflächenfacetten aufgrund ihrer Stabilität im Wasserstoffplasma bereits vor der Zugabe von Bor gebildet haben [Fra94, She94]. In der Umgebung der Korngrenzen sind daher Stufen parallel zu

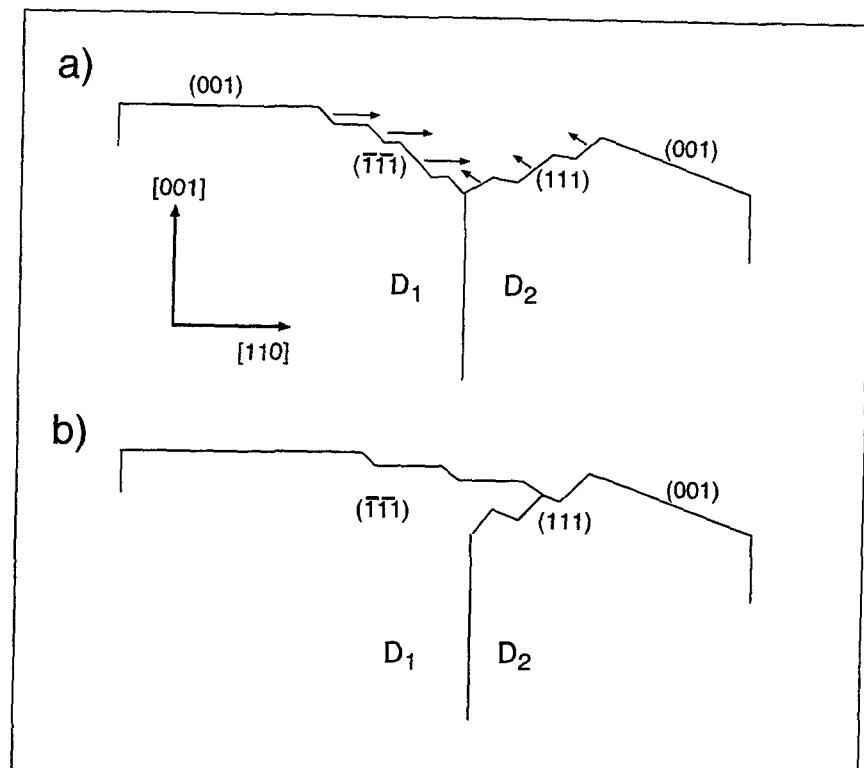


Abbildung 5.12: Schematische Zeichnung zur Auswirkung einer Zugabe von Bor in das Plasma auf die Orientierung von Korngrenzen. (a) Erhöhte Oberflächendiffusion von Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen führt zum lateralen Wachstum der Oberflächenstufen, das für epitaktisch orientierte Diamantkörner (lange Pfeile) schneller verläuft als für mißorientierte Körner (kurze Pfeile). (b) Durch das laterale Stufenwachstum hat sich die Orientierung der Korngrenze zwischen den Diamantkörnern an der Filmoberfläche geändert. Mißorientierte Diamantkörner (D_2) werden durch ihre epitaktisch orientierten Nachbarkörner (D_1) überwachsen.

den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen mit Oberflächenfacetten parallel zu den (001)- und den {111}-Netzebenen zu erwarten, wie es in Abb. 5.12(a) dargestellt ist.

- (ii) Die Zugabe von Bor in das Plasma führt zu einer Änderung der Orientierung der Korngrenzen infolge verstärktem lateralem Wachstum (Abb. 4.14) und damit zu vergrößerten (001)-orientierten Oberflächenfacetten (Abb. 4.15). Die Zugabe von Bor bewirkt offensichtlich eine Erhöhung der Oberflächendiffusion der Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen, wie z.B. Methyl. Ähnlich wie bei der Bor-Zugabe können Prozeßbedingungen, wie z.B. Methankonzentrationen, Substrattemperatur oder Mikrowellenleistung, Einfluß auf die Oberflächendiffusion der Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen nehmen [Hay96]. Als Ursache könnte eine erhöhte Desorption von Methyl durch die Rekombination mit Bor zu Bortrimethyl auf den (001)-orientierten Facetten im Vergleich zur Desorption auf den Stufen zwischen den (001)- und den {111}-Facetten in Frage kommen. Hinweise auf einen solchen Mechanismus geben Messungen der Oberflächenschwingungen an Bor-dotierten Diamantschichten mit der hochauflösenden Elektronenenergieverlust-

spektroskopie. Ando *et al.* haben bei der Untersuchung Bor-dotierter Diamantoberflächen die Streckschwingung des Methylmoleküls auf den $\{111\}$ -orientierten Oberflächenfacetten nachweisen können, nicht aber auf den (001) -orientierten Oberflächenfacetten [And94]. Diese Beobachtungen korrelieren mit einem um eine Größenordnung erhöhten Einbau von Bor auf den $\{111\}$ -Facetten des Diamantgitters in bezug auf den Einbau von Bor auf den (001) -Facetten [Wur97b].

- (iii) Durch die erhöhte Oberflächendiffusion kommt es zu einem lateralen Wachstum entlang der Stufen (*step-flow growth*), wie es in Abb. 5.12(a) durch die Pfeile angedeutet ist. Dieses durch Bor-Zugabe induzierte laterale Wachstum entlang der Stufen mit Höhen von 5 – 13 nm (Abb. 4.56) ist in der Literatur von Jiang *et al.* [Jia98] und für die Diamant-Homoepitaxie von Hayashi *et al.* [Hay96] beschrieben.
- (iv) Abbildung 5.12 zeigt schematisch eine Änderung der Orientierung der Korngrenze durch die Deposition einer zweiten Schicht unter Bor-Zugabe im Plasma. Dabei wird das etwas mißorientierte Diamantkorn D_2 durch das unmittelbar angrenzende, nahezu epitaktisch orientierte Diamantkorn D_1 überwachsen. Im folgenden werden die elektronenmikroskopischen Beobachtungen mit denen aus der Rasterkraftmikroskopie korreliert und die zugrunde liegenden Prozesse diskutiert.

In der durch Bor-Zugabe deponierten zweiten Schicht haben sich Kleinwinkelkorn-grenzen gebildet. Ein Beispiel solch einer Kleinwinkelkorn-grenze ist in der Abb. 4.51 gezeigt. Diese Kleinwinkelkorn-grenzen sind partiell parallel zu den $\{111\}$ - und den (001) -Netzebenen facettiert. Zugleich wurde an diesen Filmen eine Reduktion der mittleren Halbwertsbreite des Verkippungswinkels um die $[001]$ -orientierte Substratnormale durch die Zugabe von Bor in das Plasma bestimmt (Abb. 4.58 und Abb. 4.59). Daraus wird die Schlußfolgerung gezogen, daß mißorientierte Diamantkörner durch unmittelbar angrenzende, nahezu epitaktisch orientierte Diamantkörner überwachsen werden. Durch diesen Prozeß läßt sich die beobachtete Reduktion des Verkippungswinkels um die Substratnormale erreichen.

Nukleationsplätze für Diamant können zum einen die Stufen und zum anderen durch das Wasserstoffplasma induzierte Defekte in den Oberflächenfacetten sein [Hay96]. Die epitaktischen und die mißorientierten Diamantkörner sind einem unterschiedlich gerichteten Fluß des Wasserstoffplasmas ausgesetzt. Im Falle der mißorientierten Diamantkörner könnte eine höhere Dichte an durch das Wasserstoffplasma induzierten Defekten eine höhere Nukleation von Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen bereits auf den (001) -orientierten Oberflächenfacetten verursachen. Damit wäre eine niedrigere Oberflächendiffusion dieser Verbindungen und auch eine geringere laterale Wachstumsrate der Stufen im Vergleich zu den epitaktisch orientierten Diamantkörnern zu erklären. Die unterschiedlichen Wachstumsraten der Stufen sind in Abb. 5.12(a) durch unterschiedlich lange Pfeile angedeutet.

Bei den vorliegenden untersuchten, Bor-dotierten Diamantschichten betrug das Verhältnis von Bor zu Kohlenstoff in der Gasphase $B/C = 2$ ppm. Ein Nachweis der Energieverluste an der Bor-K-Absorptionskante mittels der EELS ist erst bei höheren Konzentrationen von Bor in der Gasphase zu erwarten. So wurde beispielsweise eine Bor-Konzentration von 2% – 3% in Diamantfilmen bei einer Gaszusammensetzung mit einem Verhältnis von $B/C = 3800$ ppm durch

die Elektronenenergieverlustspektroskopie nachgewiesen. Hierbei wird Bor entweder substitutionell, interstitiell oder in Form von Punktdefekt-Clustern in das Diamantgitter eingebaut [Wur97b].

Durch den hier beschriebenen Effekt einer Deposition einer zweiten Diamantschicht unter Bor-Zugabe in das Plasma auf einen nominell undotierten Diamantfilm lässt sich der Orientierungsgrad der Oberflächenfacetten erhöhen (Kapitel 4.1.2, 4.3.4 und 4.4.2) [Jia98]. Zugleich wird die Kristallinität an der Filmoberfläche erhöht, da die Ätzrate von Bor-dotierten Diamantfilmen im Wasserstoffplasma noch geringer als die von undotierten Diamantfilmen ist und daher amorphe oder graphitische Fremdphasen noch selektiver geätzt werden [Won96]. Die durch Bor-Zugabe deponierte zweite Schicht kann technologisch zur Realisierung von elektronischen Bauelementen verwendet werden, da Bor ein Akzeptor-Niveau im Diamant einnimmt. So werden z.B. für die Herstellung von Hochspannungs-Schottky-Dioden Bor-dotierte, homoepitaktisch gewachsene Diamantschichten eingesetzt [Ebe97].

Kapitel 6

Zusammenfassung

Mikroskopische und mikrochemische Charakterisierungen der Grenzflächen und der Korngrenzen von Diamantfilmen, die durch die chemische Gasphasendeposition (*chemical vapor deposition*, CVD) auf (001)-orientierten Silizium-Substraten, $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten und auf Siliziumkarbid-Substraten abgeschieden wurden, bilden den Schwerpunkt dieser Arbeit. Methodisch wurden dazu die hochauflösenden Verfahren der Transmissionselektronenmikroskopie und die Elektronenenergieverlustspektroskopie genutzt und mit Untersuchungen der Oberflächenmorphologie mittels der Rasterelektronenmikroskopie kombiniert. Für die Charakterisierung von Grenzflächen mit konventioneller und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenenergieverlustspektroskopie wurden die Präparationsverfahren von Proben für die Aufsichts- und für die Querschnittsabbildung optimiert. Die Herstellung der Diamantschichten erfolgte im Rahmen eines BMBF-Verbundprojektes bei den Projektpartnern Daimler-Benz AG (Bereich Forschung und Technik, Ulm) und dem Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (FhG-IST, Braunschweig). Die experimentellen Arbeiten zur Optimierung der Schichtdeposition wurden in enger Absprache mit den Verbundpartnern durchgeführt. Für die Untersuchung der Grenzflächen zwischen Diamant und Siliziumkarbid wurden Schichtsysteme vom Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik (FhG-IAF, Freiburg) zur Verfügung gestellt. Mikroskopische Charakterisierungen lieferten wichtige neue Aufschlüsse über Nukleations- und Wachstumsmechanismen von Diamantschichten, über die mikroskopische Struktur der Grenzflächen und die daraus resultierenden Filmeigenschaften. Die Eigenschaften sind im Hinblick auf die Anwendung solcher Diamantfilme als Wärmeleitschichten und in der Sensorik von besonderem Interesse. Die wichtigsten Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten zusammengefaßt.

(i) Frühstadien der Diamantdeposition

Unter optimierten Bedingungen konnte nachgewiesen werden, daß die Bildung von hochorientierten Diamantkörnern durch direkte Ankopplung des Diamantgitters an das Silizium-Substrat oder an eine dünne nanokristalline Zwischenschicht aus β -Siliziumkarbid erfolgen kann. Hochorientierte Diamantschichten wurden überwiegend bei Depositionsbedingungen hergestellt, bei denen sich eine nanokristalline β -Siliziumkarbid-Zwischenschicht gebildet hat.

Es wird ein Modell vorgeschlagen, das qualitativ die Beobachtungen während der Frühstadien der Schichtbildung auf (001)-orientierten Silizium-Substraten erklären kann und folgende Stadien unterscheidet: (a) Aufrauung der Silizium-Substratoberfläche, Redeposition von Silizium aus dem Plasma und Ausbildung von {111}-Facetten, (b) Bildung einer nanokristallinen β -Siliziumkarbid-Zwischenschicht, wobei Silizium aus dem Plasma als dominante Silizium-Quelle wirkt, (c) {111}-Facettierungen der Siliziumkarbid-Nanokristallite als Ergebnis schnellen Wachstums der {100}-Facetten, (d) Nukleation und Wachstum von Diamantkristalliten auf Silizium und auf den {111}-Facetten des Siliziumkarbids als Ergebnis einer Implantation von Kohlenstoff-Spezies aus dem Plasma infolge der Biasspannung [Wit97a].

(ii) Struktur und Morphologie während des Wachstums

Diamantschichten aus den für die Wachstumsphasen der Deposition eingestellten Bedingungen zeigen ein Überwachsen kleinerer Körner im grenzflächennahen Bereich und bei Schichtdicken über einen Mikrometer eine zunehmend kolumnare Struktur. Die resultierenden Diamantfilme mit Schichtdicken von einigen Mikrometern besitzen nicht-planare Oberflächen mit Facettierungen der nahezu epitaktisch orientierten Diamantkörner parallel zu den {111}- und den {100}-Netzebenen. Die Bildung ausgeprägter {001}-Oberflächenfacetten bei größeren Schichtdicken von über $10\text{ }\mu\text{m}$ läßt sich mit einem bevorzugten Kornwachstum der {111}-Facetten verstehen.

(iii) Optimierung der Deposition von Diamantfilmen auf $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten

Der Einsatz von $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten in der Diamantepitaxie auf Silizium-Substraten zur Reduktion der Gitterfehlانpassung auf ein exaktes Verhältnis von „drei-zu-zwei“ der Diamant-Netzebenen zu den Pufferschicht-Netzebenen ist kritisch zu beurteilen. Bei den erforderlichen Konzentrationen von Kohlenstoff von über 2% relaxiert die Pufferschicht während des Wachstums mit der Bildung von Zwillingskorngrenzen. Bei niedrigeren Kohlenstoffkonzentrationen relaxiert die Pufferschicht durch die Bildung von β -Siliziumkarbid-Ausscheidungen während der Diamantdeposition bei hohen Temperaturen von etwa $800\text{ }^\circ\text{C}$ [Wit97b].

(iv) Struktur und Orientierungsbeziehungen von Diamant-Silizium-Grenzflächen und von Diamant-Siliziumkarbid-Grenzflächen

Untersuchungen der Diamant-Silizium-Grenzfläche zeigen direkte Ankopplungen der Netzebenen des Diamantgitters an das Siliziumgitter oder an eine nanokristalline β -Siliziumkarbid-Zwischenschicht. Hochorientierte Diamantschichten wurden überwiegend unter Depositionsbedingungen hergestellt, bei denen sich eine nanokristalline β -Siliziumkarbid-Zwischenschicht gebildet hat. Die Diamant-Silizium-Grenzfläche ist durch ein Verhältnis der Diamant- zu den Silizium-Netzebenen von „drei-zu-zwei“ charakterisiert. An der Diamant-Siliziumkarbid-Grenzfläche liegt ein „fünf-zu-vier“-Verhältnis vor. Beide Grenzflächenkonfigurationen sind in einem speziellen Koinzidenzgitter-Modell beschrieben, dem NCSL-Modell (*near coincidence-site lattice, NCSL*). In dem NCSL-Modell der Diamant-Silizium-Grenzfläche und der Diamant-

Siliziumkarbid-Grenzfläche bilden die Koinzidenzgitterpunkte eine kubisch-flächenzentrierte Einheitszelle. Dieses von Jia *et al.* [Jia95] zur Beschreibung der (001)-orientierten Diamant-Silizium-Grenzfläche vorgeschlagene Modell konnte für die untersuchten Orientierungsbeziehungen bestätigt werden. Unsere Untersuchungen von Grenzflächen zwischen Diamant und nanokristallinem Siliziumkarbid sowie zwischen Diamant und Siliziumkarbid-Substrat haben erstmals gezeigt, daß ein entsprechendes Modell auch zur Beschreibung der Orientierungsbeziehung zwischen Diamant und Siliziumkarbid erfolgreich angewendet werden kann.

Kleine Winkelabweichungen der Kristallgitter von Diamant und Silizium-Substrat oder Siliziumkarbid werden über zusätzlich an der Grenzfläche terminierende Diamant-Netzebenen erreicht. Auch bei den kleinen Winkelabweichungen ist ein periodischer Einbau terminierender Diamant-Netzebenen zu beobachten. In diesem Falle unterscheiden sich die Perioden der eingeschobenen (111)-Netzebenen von denen der (11 $\bar{1}$)-Netzebenen des Diamantgitters in ihrer Sequenz und ihrer Länge. Diese Grenzfläche wird im Modell ähnlich dem einer Kleinwinkel-Kippkorngrenze mit guter Übereinstimmung der resultierenden Kippwinkel dargestellt.

Zwischen den Grenzflächen mit Bereichen direkter Ankopplung der Netzebenen existieren Bereiche mit amorphen Fremdphasen. Elektronenenergieverlustspektroskopische Untersuchungen ergeben, daß diese amorphen Grenzflächenbereiche überwiegend aus amorphem Kohlenstoff bestehen. Der thermische Grenzflächen-Widerstand ist bei CVD-Diamantfilmen mit einem hohen Anteil von amorphen Fremdphasen an der Grenzfläche deutlich gegenüber dem thermischen Widerstand von Diamantfilmen erhöht, die einen hohen Anteil von direkten Gitterankopplungen an der Diamant-Silizium-Grenzfläche aufweisen.

Facettierungen parallel zu den {111}-Netzebenen stellen sich für die in der frühen Nukleationsphase gebildeten Silizium-Inseln, für die Diamant-Siliziumkarbid-Grenzflächen und für die Großwinkelkorngrenzen im Diamant ein. Die Facettierung parallel zu den {111}-Netzebenen entsteht durch eine höhere Wachstumsrate der {100}-Facetten gegenüber der Rate der {111}-Facetten in der frühen Depositionsphase.

(v) Struktur von Korngrenzen in undotierten und Bor-dotierten Diamantschichten

Die Bildung von Zwillingskorngrenzen wird auf zwei unterschiedliche Mechanismen zurückgeführt. In der frühen Nukleationsphase bilden sich in isolierten Diamantkörnern infolge eines Einbaus von Fremdatomen Zwillingskorngrenzen auf den {111}-Facetten. In der Wachstumsphase bilden sie sich bei der Relaxation innerer Spannungen zwischen den Diamantkörnern in regelmäßigen Abständen an den Korngrenzen kolumnar wachsender Diamantkörner.

Erstmals wurden Kleinwinkelkorngrenzen in undotierten Diamantfilmen mittels hochauflösender Gitterabbildung in der [001]-Zonenachse untersucht. Die dazu notwendige Auflösung der interatomaren Abstände der {220}-Netzebenen des Diamantgitters mit einem Netzebenenabstand von 1,26 Å wurde mit dem Transmissionselektronenmikroskop vom Typ JEOL-ARM des MPI Stuttgart erreicht. Die Kleinwinkelkorngrenzen sind bevorzugt längs der kristallographischen <110>-Orientierung ausgerichtet und zeigen auch auf atomarer Skala keinerlei Poren oder Fremdphasen. Für Verkippungswinkel von beispielsweise 3° findet man

eine Anordnung terminierender $\{220\}$ -Netzebenen („Versetzen“) mit mittleren Abständen von 1,90 nm und projizierten Burgers-Vektor vom Betrag $a/4$ [110]. Die Bildung solcher Kleinwinkelkorngrenzen kann damit im klassischen Versetzungsmodell beschrieben werden [Wit97c].

Untersuchungen des Einflusses einer Zugabe von Bor in das Plasma während der Wachstumsphase ergeben Hinweise, daß hierdurch das Kornwachstum und die Korngrenzenorientierungen beeinflusst werden. Dies führt zu einem Überwachsen von geringfügig fehlorientierten Diamantkörnern und somit zu einer Verbesserung der Epitaxie. Hochauflösende Gitterabbildungen zeigen eine direkte Ankopplung zwischen nominell undotiertem Diamant und Bor-dotiertem Diamant. Die mittlere Halbwertsbreite des Verkipfungswinkels der Diamantkörner an der Oberfläche verringert sich von $4,3^\circ$ auf $2,1^\circ$. Als mögliche Ursache hierfür wird eine veränderte Wachstumsrate der $\{111\}$ -Kornfacetten relativ zur Rate der (001)-Facetten angesehen, wodurch das Wachstum nahezu epitaktisch orientierter Diamantkörner durch einen Stufenwachstumsmechanismus (*step-flow growth*) auf den (001)-Ebenen verstärkt wird. Dieser Mechanismus führt zur Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen [Jia98].

(vi) Vergleich mikroskopischer mit makroskopischen physikalischen Eigenschaften

Gezielte Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit parallel und senkrecht zur Grenzfläche von Diamantfilmen mit unterschiedlicher Grenzflächenstruktur ergaben, daß der thermische Grenzflächenwiderstand bei Filmen mit amorpher Zwischenschicht oder mit einem hohen Anteil von amorphen Fremdphasen an der Grenzfläche deutlich erhöht ist [Ver97]. Dies zeigt, daß die mikroskopische Struktur der Grenzflächen einen entscheidenden Einfluß auf die Wärmeleitungseigenschaften solcher Filme hat.

Die Beobachtung von Zwillingskorngrenzen an den Korngrenzen kolumnar wachsender Diamantkörner in $\langle 110 \rangle$ -orientierten Querschnittsproben korreliert mit einer konstanten Zugspannung von etwa 2,9 GPa, die an Diamantfilmen mit Schichtdicken von 0,5 μm bis 12,5 μm röntgenographisch bestimmt wurde.

Optimierte Diamantfilme mit Schichtdicken von etwa 10 μm weisen einen hohen Youngschen Elastizitätsmodul von 830 GPa auf [Glu98]. Dieser Wert kommt dem des Naturdiamanten bereits sehr nahe. Die mikroskopische Struktur der Korngrenzen in solchen unter optimierten Bedingungen hergestellten Diamantfilmen weisen vernachlässigbare Anteile an Fremdphasen auf. Das gute elastische Verhalten der Filme wird auf die Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen zwischen den einzelnen Diamantkörnern und damit auf verbesserte strukturelle Eigenschaften zurückgeführt.

Ausblick

Auf der Grundlage der Ergebnisse dieser Arbeit kann ein Ausblick auf zukünftige Forschungsarbeiten gegeben werden. Zum einen sind weitere Untersuchungen des Wachstums von Diamant unter Zugabe von Bor zur Glättung der Oberflächenrauigkeiten für die Prozessierung von Diamant zum mikroelektronischen Bauelemente von großer Bedeutung. Zum anderen sind Untersuchungen über die atomare Struktur der Grenzflächen und Korngrenzen mit einem neu

entwickelten Transmissionselektronenmikroskop mit atomarer Auflösung bei einer Beschleunigungsspannung von nur 200 kV von großem wissenschaftlichen Interesse. Bei der vergleichsweise geringen Beschleunigungsspannung wird die atomare Auflösung durch ein Korrektors-Linsensystem erreicht, welches zur Kompensation der Objektivlinsenfehler im Transmissionselektronenmikroskop eingesetzt wird [Ros98].

Anhang A

Hochauflösungs-Röntgen-diffraktometrie

Die Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie (HRXRD) wird zur Bestimmung von Gitterparametern bei heteroepitaktischen Schichtsystemen eingesetzt, wie z.B. bei den in dieser Arbeit untersuchten $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten. Die Reflexionen der Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ_x an der Netzebenenschar (hkl) mit den Netzebenenabständen d_{hkl} treten nach dem Bragg'schen Gesetz nur unter bestimmten Bragg-Winkeln ϑ in der Ordnung n der Interferenzerscheinung auf:

$$n\lambda_x = 2 d_{hkl} \sin\vartheta \quad (\text{A.1})$$

Die Abb. A.1 zeigt die Konfiguration zwischen Röntgenröhre, Probe und Zählrohr in der Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie. Bei der Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie kann ein Probenwinkel ω gesondert angesteuert werden. Bei einer Drehung der Probe um ω wird der Detektorwinkel ϑ mit doppelter Geschwindigkeit nachgeführt, dies wird auch als „ $(\omega - 2\vartheta)$ -scan“ bezeichnet. Falls die einfallende Röntgenstrahlung nicht exakt den Bragg-Winkel zur Probe einnimmt, ist auch der Detektor falsch positioniert und es ergibt sich eine Abweichung von $2\Delta\vartheta$ anstelle der einfachen Winkeldifferenz zwischen dem Winkel der einfallenden Strahlung und dem exakten Bragg-Winkel. Die Steuerung über den Probenwinkel ω ergibt eine doppelt so gute Genauigkeit im Vergleich zur einfachen Rückstreugeometrie, bei der ω gleich ϑ ist. Daher ist im resultierenden Röntgendiffraktogramm der Intensitätsverlauf in Abhängigkeit des relativen Probenwinkels $\Delta\omega$ zwischen Substrat- und Schichtreflex dargestellt.

A.1 Pseudomorphe Schichten

In der Heteroepitaxie von Schichtstrukturen stimmen aufgrund der unterschiedlichen chemischen Komposition die Gitterkonstanten von Substrat a_{Sub} , z.B. Silizium, und von der Schicht a_{Sch} , z.B. $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten, nicht überein. Bei nicht zu großer Gitterfehlانpassung f wird die Schicht verzerrt, so daß sie lateral den Gitterparameter des Substrates einnimmt.

$$f = \Delta a/a = (a_{Sch} - a_{Sub})/a_{Sub} \quad (\text{A.2})$$

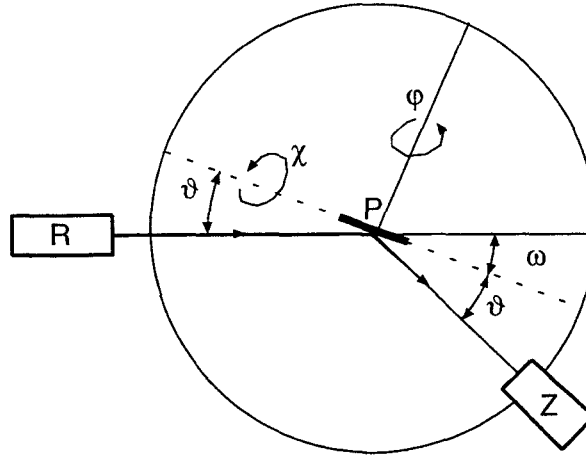


Abbildung A.1: Konfiguration zwischen Röntgenröhre R, Probe P und Zählrohr Z in der Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie. Intensitätsmaxima werden vom Zählrohr bei Einstrahlung unter einem Bragg-Winkel ϑ detektiert. Der Probenwinkel ω wird bei der Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie einzeln gesteuert. Die azimuthale Achse ist mit ϕ und die polare Achse mit χ bezeichnet.

Die kubische Einheitszelle der Schicht wird tetragonal in Wachstumsrichtung verzerrt, d.h. sie nimmt lateral den Gitterparameter d_{Sch}^{\parallel} des Substrates an und parallel zur Wachstumsrichtung den Gitterparameter d_{Sch}^{\perp} . Dieses Wachstum, bei dem die Schicht unterhalb einer kritischen Schichtdicke nicht relaxiert, wird als pseudomorphes Wachstum bezeichnet. Für pseudomorphes Wachstum gilt daher:

$$\Delta d/d^{\perp} = (d_{Sch}^{\perp} - a_{Sub})/a_{Sub} = (1/P) \Delta a/a \quad (A.3)$$

$$\Delta d/d^{\parallel} = (d_{Sch}^{\parallel} - a_{Sub})/a_{Sub} = 0 \quad (A.4)$$

Der Faktor P ist in Abhängigkeit von der Orientierung durch die elastischen Konstanten der Schicht definiert. Für kubisches Material und Wachstum in (001)-Richtung ist er durch die beiden elastischen Konstanten C_{11} und C_{12} definiert [Sch93]:

$$P = \frac{C_{11}}{C_{11} + 2C_{12}} \quad (A.5)$$

Für kleine Gitterfehlانpassungen kann man zur Auswertung die differenzierte Bragg-Gleichung heranziehen:

$$\Delta d/d^{\perp} = -\Delta\omega \cdot \cot\vartheta \quad (A.6)$$

Bei Verwendung einer Cu – K $_{\alpha}$ -Röntgenstrahlung der Wellenlänge $\lambda_x = 154,2$ pm entspricht der Bragg-Winkel der (004)-Netzebenen in Silizium nach Gl. A.1 einen Winkel von $\vartheta_{(004)} = 34,60^{\circ}$.

Die Ergebnisse der Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie liefern die Winkelaufspaltung $\Delta\omega$ zwischen dem Probenwinkel ω_S , der für das Substrat die maximale Intensität eines Reflexes

mit den Indizes (hkl) liefert, und dem Probenwinkel ω_L , der für die gleiche Netzebenen-schar maximale Intensität für den Schichtreflex liefert. Durch Einsetzen von $\Delta\omega$ in die Gleichungen A.6 und A.3 erhält man aus der Röntgenuntersuchung die relaxierte Gitterfehl-anpassung f der Schicht.

A.2 Vegard'sche Gesetz zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes

Das Ziel der Untersuchungen der $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten auf den (001)-orientierten Silizium-Substraten durch die Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie ist die Ermittlung der Kohlenstoffkonzentration x in den Pufferschichten. Im einfachsten Fall besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der chemischen Konzentration x und dem Gitterparameter des Mischkristalls. Nach Vegard [Veg21] setzt sich die Gitterkonstante des Mischkristalls $a(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)$ durch eine lineare Extrapolation der Gitterkonstanten beider Reinstoffe a_A und a_B zusammen:

$$a(\text{A}_{1-x}\text{B}_x) = (1-x) \cdot a_A + x \cdot a_B \quad (\text{A.7})$$

Für $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten bestehen die Möglichkeiten zwischen den Reinstoffen Silizium und Diamant nach Gl. A.8 oder zwischen Silizium und β -Siliziumkarbid nach A.9 zu extrapolieren.

$$a(\text{Si}_{1-x}\text{C}_x) = (1-x) \cdot a_{\text{Si}} + x \cdot a_{\text{D}} \quad (\text{A.8})$$

$$a(\text{Si}_{1-x}\text{C}_x) = (1-x) \cdot a_{\text{Si}} + x \cdot a_{\beta\text{-SiC}} \quad (\text{A.9})$$

Der lineare Zusammenhang zwischen der aus der Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie bestimmten, relaxierten Gitterfehl-anpassung f und der gesuchten Kohlenstoffkonzentration x ist in den Gleichungen A.10 und A.11 für die Extrapolationen zwischen Diamant und β -Siliziumkarbid aufgezeigt:

$$x = \frac{a_{\text{Si}} \cdot f}{a_{\text{D}} - a_{\text{Si}}} \quad (\text{A.10})$$

$$x = \frac{a_{\text{Si}} \cdot f}{2 \cdot (a_{\beta\text{SiC}} - a_{\text{Si}})} \quad (\text{A.11})$$

Es ist zu berücksichtigen, daß auch bei der Berechnung der Gitterfehl-anpassung f die elastischen Konstanten der $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschicht C_{11} und C_{12} zwischen Silizium und Diamant oder zwischen Silizium und β -Siliziumkarbid in Gl. A.5 extrapoliert werden müssen. Ein Vergleich der aus der Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie bestimmten, relativen Verzerrung des Gitterparameters $\Delta d/d_{\perp}$ mit der aus der elastischen Rückstreuung (*elastic recoil detection*, *ERD*) bestimmten Kohlenstoffkonzentration x_{ERD} in $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten ergibt einen experimentell ermittelten, linearen Zusammenhang ($x_{\text{ERD}}[\text{at\%}] = -(1,51 \pm 0,08) \cdot \Delta d/d_{\perp}$), der zwischen einer linearen Extrapolation von Silizium mit Diamant und von Silizium mit β -Siliziumkarbid liegt [Gut96].

Anhang B

Röntgenographische Spannungsanalysen

Die röntgenographische Spannungsanalyse wurde zur Bestimmung der Eigenspannung σ in den Diamantschichten eingesetzt. Der Aufbau des Röntgendiffraktometers vom Typ vom Typ *Philips PW3010* am Institut für keramische Komponenten im Maschinenbau ist in Abb. B.1 schematisch gezeichnet. Bei vorgegebenen Bragg-Winkel ϑ kann die Probe um den Winkel φ und Ψ verkippt werden. Die röntgenographische Spannungsanalyse nutzt einen Bragg-Reflex (hkl) aus. Die Probe wird bei konstantem ϑ und φ nur um den Winkel Ψ verkippt. Da die Röntgenröhre aufgrund des höheren Gewichtes und der notwendigen Wasserkühlung fest verankert ist, wird der Zähldetektor um den Winkel 2ϑ verdreht, um den gewünschten Bragg-Winkel einzustellen.

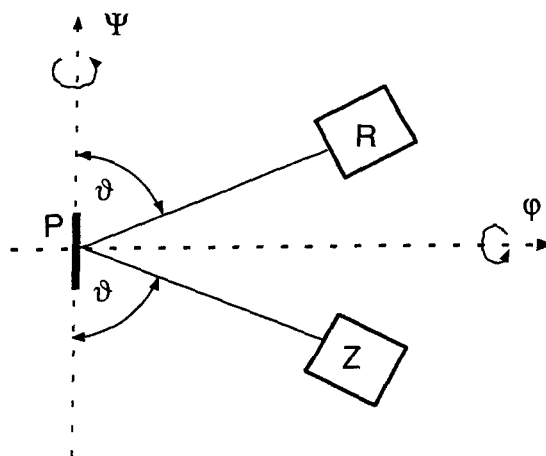


Abbildung B.1: Konfiguration zwischen Röntgenröhre R, Probe P und Zählrohr Z in der röntgenographischen Spannungsanalyse. Intensitätsmaxima werden von dem Zählrohr bei Einstrahlung unter einem Bragg-Winkel ϑ detektiert. Drehungen um die polare Achse werden mit dem Winkel Ψ und um die azimuthale Achse mit dem Winkel φ beschrieben.

Die Grundlage der röntgenographischen Spannungsanalyse ist ein Vergleich der gemessenen

Gitterparameter a zwischen dem unverspannten und dem verspannten Film [Eig95]. In Abb. B.2(a) ist das unverspannte Material mit den makroskopischen Längeneinheiten X_0 und Z_0 eines Testvolumens dargestellt. Nach Anlegen einer äußeren Spannung σ_x entlang der x -Richtung ändern sich die makroskopischen Längeneinheiten zu X und Z wie sich auch die mikroskopischen Gitterparameter vom Parameter a_0 des unverspannten Gitters zum Parameter a des verspannten Gitters ändern.

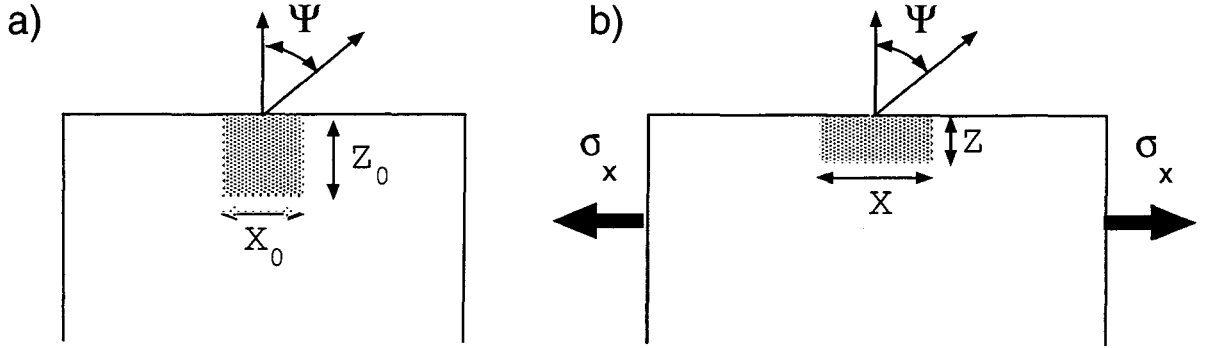


Abbildung B.2: a) Unverspanntes Testvolumen mit der Längenausdehnung X_0 und der Querausdehnung Z_0 . b) Nach dem Anlegen einer äußeren Spannung σ_x entlang der x -Richtung ändern sich auch die Längenausdehnungen des Testvolumens zu X und Z . Der Winkel Ψ liegt zwischen der Oberflächennormalen und der Normalen der Gitternetzebenen $\{hkl\}$, die sich in der Bragg-Reflexion befinden.

Die makroskopische Längsdehnung ϵ_x und die makroskopische Querdehnung ϵ_z definieren sich aus dem Vergleich Längenausmessungen des verspannten mit denen des unverspannten Zustandes bei angelegter Spannung σ_x :

$$\epsilon_x = \frac{X - X_0}{X_0} = \frac{\sigma_x}{E} \quad (\text{B.1})$$

$$\epsilon_z = \frac{Z - Z_0}{Z_0} = \frac{\sigma_x}{E} \quad (\text{B.2})$$

Für die Interpretation der Resultate wurden zwei Annahmen gemacht: (i) Die makroskopischen Dehnungen setzen sich homogen aus mikroskopischen Dehnungen der Netzebenen zusammen und (ii) es besteht ein isotroper zweidimensionaler Spannungszustand, d.h. nur die Spannung in den Ebenen parallel zur Substratoberfläche wird berücksichtigt.

Der Zusammenhang zwischen der mikroskopischen Gitterdehnung ϵ_Ψ , die unter dem Winkel Ψ gegenüber dem Oberflächenlot besteht, und dem Spannungszustand σ_x lautet:

$$\epsilon_\Psi = \frac{d - d_0}{d_0} = \left[\frac{v+1}{E} \sin^2 \Psi - \frac{v}{E} \right] \sigma_x \quad (\text{B.3})$$

$$\Rightarrow d \sim \frac{v+1}{E} \cdot \sigma_x \cdot \sin^2 \Psi \quad (\text{B.4})$$

Hierin ist E der Youngsche Elastizitätsmodul und ν die Poisson-Zahl des Materials. Wird der gemessene Netzebenenabstand d gegen $\sin^2\Psi$ aufgetragen, so kann bei bekanntem Elastizitätsmodul E und bei bekannter Poisson-Zahl ν aus der Steigung der Geraden die Eigenspannung σ_x bestimmt werden. Der Elastizitätsmodul und die Poisson-Zahl sind in Tab. B.1 aufgeführt.

Zur Ermittlung der mikroskopischen Gitterdehnung ϵ^G aus der Position der Röntgenreflexe wird die Bragg-Gleichung $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\vartheta$ differenziert:

$$d\vartheta = (\vartheta - \vartheta_0) = -\tan \cdot \vartheta_0 \cdot \frac{d - d_0}{d_0} = -\tan \cdot \vartheta_0 \cdot \epsilon^G \quad (\text{B.5})$$

Bei dem verwendeten Diffraktometer wird anstelle der einfachen Winkelverschiebung $d\vartheta$ die Änderung $d2\vartheta$ des Winkels 2ϑ zwischen Primärstrahl und gebeugten Strahl gemessen. Zwischen der Änderung des doppelten Bragg-Winkels und der Gitterdehnung ϵ^G besteht der folgende Zusammenhang:

$$d2\vartheta = (2\vartheta - 2\vartheta_0) = -2 \cdot \tan \cdot \vartheta_0 \frac{d - d_0}{d_0} = -2 \cdot \tan\vartheta_0 \cdot \epsilon^G \quad (\text{B.6})$$

Durch Umformen ergibt sich die Gitterdehnung ϵ^G der verspannten Schicht:

$$\epsilon^G = -\frac{1}{2} \cdot (2\vartheta - 2\vartheta_0) \cdot \cot\vartheta_0 \quad (\text{B.7})$$

Die höchste Empfindlichkeit bei der Bestimmung der Gitterdehnung ϵ wird erreicht, wenn in Gl. B.7 der $\cot\vartheta_0$ maximal wird. Daher werden die Eigenspannungen in einer geometrischen Rückstrahl-Anordnung gemessen, bei der der zweifache Bragg-Winkel 2ϑ nahe 180° ist. Bei der Versuchsanordnung zur Bestimmung der Eigenspannungen in den Diamantschichten wurde als Röntgenquelle Kupfer K_α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda_x = 1,540598 \text{ \AA}$ verwendet. Eine Reflexion der Röntgenstrahlung an den $\{331\}$ -Netzebenen im Diamant ergibt nach der Bragg-Gleichung einen zweifachen Bragg-Winkel von $2\vartheta = 141,2^\circ$, der im Rückstrahlbereich liegt und eine hohe Empfindlichkeit gewährleistet.

Elastischen Konstanten in Diamant, β -Siliziumkarbid und Silizium

In kubischen Kristallen lassen sich die Hookschen Elastizitätskonstanten c_{iklm} auf die drei unabhängigen elastischen Konstanten c_{11} , c_{12} und c_{44} reduzieren. Für den Fall eines schwachen Anisotropiefaktors A

$$A := \frac{c_{12} + 2c_{44}}{c_{11}} \approx 1 \quad (\text{B.8})$$

lassen sich der Youngsche Elastizitätsmodul E , die Poisson-Zahl ν und auch das Schubmodul G auf die zwei Elastizitätskonstanten c_{11} und c_{12} zurückführen:

$$E = (c_{11} - c_{12}) \cdot (c_{11} + 2c_{12}) / (c_{11} + c_{12}) \quad (\text{B.9})$$

$$\nu = c_{12} / (c_{11} + c_{12}) \quad (\text{B.10})$$

$$G = (c_{11} - c_{12}) / 2 \quad (\text{B.11})$$

In Tab. B.1 sind die zugehörigen Gitterparameter a , die elastischen Konstanten für Naturdiamant, β -Siliziumkarbid und Silizium aufgelistet [Fie92] und der Youngsche Elastizitätsmodul, die Poisson-Zahl und der Schubmodul nach den Gleichungen B.9-B.11 berechnet. Der Anisotropiefaktor A ist nach Gl. B.8 berechnet und liegt insbesondere für Naturdiamanten nahe bei dem Wert eins, so daß die obigen Gleichungen gute Näherungen für dieses Material darstellen.

	Diamant	β -Siliziumkarbid	Silizium
a [nm]	0,3567	0,4358	0,5431
c_{11} [GPa]	1076,42	352	165,77
c_{12} [GPa]	125,22	140	63,93
c_{44} [GPa]	577,41	233	79,62
E [GPa]	1050,3	272,3	130,2
G [GPa]	475,6	106,0	50,9
ν	0,104	0,285	0,278
A	1,19	1,72	1,35

Tabelle B.1: Gitterparameter a , elastische Konstanten c_{11} , c_{12} und c_{44} , Youngscher Elastizitätsmodul E , Schubmodul G , Poisson-Zahl ν und Anisotropiefaktor A für Naturdiamant, β -Siliziumkarbid und Silizium.

Anhang C

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

D. Wittorf, W. Jäger, K. Urban, T. Gutheit, H. Güttler, G. Schulz and R. Zachai, Microstructure and growth of MWCVD diamond on $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ buffer layers, *Diamond Rel. Mater.* 6, 649 - 653 (1997).

D. Wittorf, C. L. Jia, W. Jäger, B. Grushko, K. Urban, X. Jiang, M. Paul and C.P. Klages, Grain boundaries in diamond films on Si(100), *Mat. Res. Soc. Proc.* Vol. 466, 27 - 35 (1997).

D. Wittorf, W. Jäger, C. L. Jia, K. Urban, A. Flöter, H. Güttler and R. Zachai, Interfaces of CVD diamond films on silicon (001), *Inst. Phys. Conf. Ser.* No. 157, 451 - 456 (1997).

H. Verhoeven, A. Flöter, H. Reiß, R. Zachai, D. Wittorf and W. Jäger, Influence of the microstructure on the thermal properties of polycrystalline thin diamond films, *Appl. Phys. Lett.* 71(10), 1329-1331 (1997).

X. Jiang, K. Schiffmann, C.-P. Klages, D. Wittorf, C. L. Jia, K. Urban and W. Jäger, Coalescence and overgrowth of diamond grains for improved heteroepitaxy on Si(001), *J. Appl. Phys.* 83(5), 2511 - 2518 (1998).

C. Moelle, M. Werner, F. Szücs, D. Wittorf, M. Sellschopp, J. Von Borany, H.-J. Fecht and C. Johnston, Specific heat of single-, poly- and nanocrystalline diamond, *Diamond Rel. Mater.* 7, 499-503 (1998).

Anhang D

Notationen

D.1 Abkürzungen

CVD	chemische Gasphasendeposition
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
FWHM	mittlere Halbwertsbreite (<i>full width at half maximum</i>)
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
HRXRD	Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

D.2 Physikalische Variablen

α	Konvergenzwinkel im Transmissionselektronenmikroskop
β	Sammlungswinkel (<i>semi-collection angle</i>)
$\chi(g)$	Abberationsfunktion
Δ	Defokusstreuung
Δf	Brennweite der Objektivlinse
Δz	Defokussierung
$\epsilon(\omega)$	relative Dielektrizitätskonstante
γ	relativistischer Korrekturfaktor
λ	Wellenlänge der Elektronen im Transmissionselektronenmikroskop
λ_p	mittlere freie Weglänge der Elektronen
λ_x	Wellenlänge der Röntgenquelle
ω_D	Volumen der Elementarzelle vom Diamant
ω_{NCSL}	Volumen der Elementarzelle des NCSL
ω_{Si}	Volumen der Elementarzelle vom Silizium
ω_{SiC}	Volumen der Elementarzelle vom Siliziumkarbid
ω_P	Plasmonenfrequenz
σ	Spannungen in den CVD-Diamantfilmen

σ_e	elastischer Streuquerschnitt
σ_i	inelastischer Streuquerschnitt
θ_E	charakteristischer Streuwinkel
ϑ	Bragg-Winkel
ν	Poisson-Zahl
Γ	Dämpfungskonstante
Σ	Maß für die Dichte der Koinzidenzpunkte
a	Gitterparameter
a_{Sch}	Gitterparameter der Schicht
a_{Sub}	Gitterparameter des Substrates
$B(g)$	kohärente Kontrasttransferfunktion
d_s	Punktauflösungsvermögen
f	Gitterfehlانpassung
f_{res}	Resonanzfrequenz
g	Raumfrequenz
g_0	Raumfrequenz der ersten Nullstelle der Kontrasttransferfunktion
$k_{ }$	parallel zur Grenzfläche gemessene thermische Leitfähigkeit
k_{\perp}	vertikal zur Grenzfläche gemessene thermische Leitfähigkeit
L	Kameralänge
R_{\perp}	vertikal zur Grenzfläche gemessener thermischer Widerstand
m	effektive Elektronenmasse
n	Elektronendichte
q_0	Semikonvergenzwinkel
t	Schichtdicke der TEM-Probe
v_s	Sättigungsgeschwindigkeit der Ladungsträger
x	Kohlenstoffgehalt in $Si_{1-x}C_x$ -Pufferschichten
x_s	Gehalt an substitutionell eingebautem Kohlenstoff in $Si_{1-x}C_x$ -Pufferschicht
E	Youngscher Elastizitätsmodul
E_M	Feldstärke bei Erreichen der Durchbruchspannung
E_P	Plasmonenenergie
G	Schubmodul
NCSL	Koinzidenzgitter einer heteroepitaktischen Grenzfläche
Z	Ordnungszahl

D.3 Physikalische Konstanten

c	Lichtgeschwindigkeit
C_c	Konstante der chromatischen Abberation
C_s	Konstante der sphärischen Abberation
e	Elementarladung
h	Planksche Wirkungsquantum
m_e	Masse des Elektrons
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum

Literaturverzeichnis

- [Alb96] M. Albrecht, S. Christiansen und H.P. Strunk. Misfit grainlets: Point strain sources compensating misfit during epitaxial growth. *Appl. Phys. Lett.*, 70(8):952, 1996.
- [And94] T. Ando, T. Aizawa, K. Yamamoto, Y. Sato und M. Kamo. The chemisorption of hydrogen on diamond surfaces studied by high resolution electron energy-loss spectroscopy. *Diamond Rel. Mater.*, 3:975, 1994.
- [Bac92] P.K. Bachmann und U. Linz. Diamant aus heißen Gasen. *Spektrum der Wissenschaft*, 9:31, 1992.
- [Bal82] R.W. Baluffi, A. Brokman und A.H. King. CSL/DSC lattice model for general crystal-crystal boundaries and their line defects. *Acta Met.*, 30:1453, 1982.
- [Ban97] F. Banhart. The transformation of graphitic onions to diamond under electron irradiation. *J. Appl. Phys.*, 81(8):3440, 1997.
- [Bar90] A. Barna und P.B. Barna. Analysis of the development of large area surface topography during ion etching. *Vacuum*, 40(1):115, 1990.
- [Bar92] A. Barna. Topographic kinetics and practice of low angle ion beam thinning. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Jgg. 254. Materials Research Society, 1992.
- [Ber88] S.D. Berger, D.R. McKenzie und P.J. Martin. EELS analysis of vacuum arc-deposited diamond-like films. *Phil. Mag. Letters*, 57(6):285, 1988.
- [Ber94] R. Berman. In *Properties of Diamond*. EMIS Datareviews Series No.9. INSPEC, IEE, London, UK, 1994.
- [Bet28] H. Bethe. Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen. *Ann. Phys.*, 87:55, 1928.
- [Bet82] H. Bethge und J. Heydenreich. *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1982.
- [Bol92] J.J. Boland. Role of bond-strain in the chemistry of hydrogen on the Si(001) surface. *Surf. Sci.*, 261:17, 1992.
- [Boz96] N. Bozzolo, S. Barrat, I. Dieguez und E. Bauer-Grosse. Spatial distribution of stacking faults and microtwins in isolated crystals and textured diamond films. *Diamond Rel. Mater.*, 5:1532, 1996.
- [Che95] C.J. Chen, L. Chang, T.S. Lin und F.R. Chen. Microstructural evolution of diamond/Si(001) interfaces with pretreatment in chemical vapor deposition. *J. Mater. Res.*, 10(12):3041, 1995.

- [Dor97] D. Dorignac, V. serin, S. Delclos, F. Phillipp, D. Rats und L. Vandenbulcke. HREM and EXELFS investigations of local structure in thin CVD diamond films. *Diamond Rel. Mater.*, 6:758, 1997.
- [Ebe92] K. Eberl, S.S. Iyer, J.C. Tsang, M.S. Goorsky und F.K. Legoues. The growth and characterization of $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ alloys on Si(001) substrate. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 10(2):934, 1992.
- [Ebe97] W. Ebert, A. Vescan, P. Gluche, T. Borst und E. Kohn. High-voltage Schottky diode on epitaxial diamond layer. *Diamond Rel. Mater.*, 6:329, 1997.
- [Ege87] R.F. Egerton und S.C. Cheng. Measurements of local thickness by electron energy-loss spectroscopy. *Ultramicroscopy*, 21:231, 1987.
- [Ege92] R.F. Egerton. A data base for energy-loss cross sections and mean free paths. In *50th Ann. Proc. Electron Microsc. Soc. Amer.*, Seite 1264, San Francisco, 1992. San Francisco Press.
- [Ege96] R.F. Egerton. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Plenum Press, New York, 1996.
- [Eig95] B. Eigenmann und E. Macherauch. *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik*, Kapitel 26, Seite 148. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995.
- [Ern88] F. Ernst und P. Pirouz. Formation of planar defects in the epitaxial growth of GaP on Si substrate by metal organic chemical-vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, 64(9):4526, 1988.
- [Fal92] P.J. Fallon. *Microscopy and spectroscopy of CVD diamond, diamond-like carbon and similar materials*. Dissertation, University of Cambridge, 1992.
- [Fal93] P.J. Fallon und L.M. Brown. Analysis of chemical-vapour-deposited diamond grain boundaries using transmission electron microscopy and parallel electron energy loss spectroscopy in a scanning transmission electron microscope. *Diamond Rel. Mater.*, 2:1004, 1993.
- [Fie92] J.E. Field. *The properties of natural and synthetic diamond*. Academic Press, London, 1992.
- [Fis95] G.G. Fischer, P. Zaumseil, E. Bugiel und H.J. Osten. Investigations of the high temperature behavior of strained $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y/\text{Si}$ heterostructures. *J. Appl. Phys.*, 77(5):1934, 1995.
- [Flö98] A. Flöter, H. Güttler, G. Schulz, D. Steinbach, C. Lutz-Elsner, R. zachai, A. Bergmaier und G. Dollinger. The nucleation and growth of large area, highly oriented diamond films on silicon substrates. *Diamond Rel. Mater.*, 7:283, 1998.
- [Fra94] Th. Frauenheim, U. Stephan, P. Blaudeck, D. Porezag, H.-G. Busmann und W. Zimmermann-Edling. Stability and reconstruction of diamond (100) and (111) surfaces. *Diamond Rel. Mater.*, 3:966, 1994.
- [Ger95] J. Gerber, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt und J. Robertson. Experimental characterization of bias-enhanced nucleation of diamond on Si. *Diamond Rel. Mater.*, 4:559, 1995.
- [Glu97a] P. Gluche, A. Aleksov, A. Vescan, W. Ebert und E. Kohn. Diamond surface-channel FET structure with 200 V breakdown voltage. *IEEE Electron Device Lett.*, 18(11):547, 1997.

- [Glu97b] P. Gluche, R. Leuner, A. Vescan, W. Ebert, E. Kohn, C. Rembe, S. aus der Wiesche und E.P. Hofer. Actuator/sensor technology on „Electronic Grade “ diamond films. In *Proceedings of the International Conference and Exhibition Micro Materials*, Seite 573, Berlin, Germany, April 16.-18. 1997.
- [Glu98] P. Gluche, M. Adamschik, A. Vescan, W. Ebert, F. Szücs, H.J. Fecht, A. Flöter, R. Zachai und E. Kohn. Application of highly oriented, planar diamond (HOD) films of high mechanical strength in sensor technologies. *accepted for publication in Diamond Rel. Mater.*, 1998.
- [Goo85] P.J. Goodhew. *Thin Foil Preparation for Electron Microscopy*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, New York, Oxford, 1985.
- [Goo95] K.E. Goodson, O.W. Käding, M. Rösler und R. Zachai. Experimental investigations of thermal conduction normal to diamond-silicon boundaries. *J. Appl. Phys.*, 77(4):1385, 1995.
- [Gut95] T. Gutheit, M. Heinau, H.-J. Füßer, C. Wild, P. Koidl und G. Abstreiter. Molecular beam epitaxial grown $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ layers on Si(001) as a substrate for MWCVD of diamond. *J. Cryst. Growth*, 157:426, 1995.
- [Gut96] T. Gutheit. *$\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Schichten zur Verbesserung der Heteroepitaxie von Diamant auf Silizium*. Dissertation, Technische Universität München, 1996.
- [Güt98] H. Güttler, R. Zachai, A. Flöter, E. Kohn, P. Gluche, X. Jiang, C.P. Klages, C. Nebel, M. Strutzmann, G. Dollinger, A. Bergmaier, G. Wachutka, W. Jäger und D. Wittorf. Entwicklung halbleitender Diamantschichten. to be presented, Werkstoffwoche 98, 1998.
- [Hay92] Y. Hayashi, W. Drawl und R. Meissier. Temperature dependence of nucleation density of chemical vapor deposition diamond. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31:L 193, 1992.
- [Hay96] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi und K. Kajimura. Stepped growth and etching of (001) diamond. *Diamond Rel. Mater.*, 5:1002, 1996.
- [Hir77] P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley und M.J. Whelan. *Electron microscopy of thin crystals*. Krieger Publishing Co., Malabar, 1977.
- [Jia92] X. Jiang, R. Six, C.-P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg und H.-J. Füßer. The Effect of substrate bias voltage on the nucleation of diamond crystals in a microwave plasma assisted chemical vapor deposition process. *Diamond Rel. Mater.*, 2(407), 1992.
- [Jia93] X. Jiang und C.-P. Klages. Epitaxial diamond thin films on (001) silicon substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 62(26):3438, 1993.
- [Jia95] C.L. Jia, K. Urban und X. Jiang. Heteroepitaxial diamond films on silicon (001): Interface structure and crystallographic relations between film and substrate. *Phys. Rev. B*, 52(7):5164, 1995.
- [Jia96] X. Jiang und C.-P. Klages. Recent developments in heteroepitaxial nucleation and growth of diamond on silicon. *phys. stat. sol. (a)*, 154:175, 1996.
- [Jia98] X. Jiang, K. Schiffmann, C.-P. Klages, D. Wittorf, C.L. Jia, K. Urban und W. Jäger. Coalescence and overgrowth of diamond grains for improved heteroepitaxy on silicon (001). *J. Appl. Phys.*, 83:2511, 1998.

- [Joh65] E.O. Johnson. Physical limitations on frequency and power parameters of transistors. *RCA Rev.*, Seite 163, 1965.
- [Käd95] O.W. Käding, H. Skurk, A.A. Maznev und E. Matthias. Transient thermal gratings at surfaces for thermal characterization of bulk materials and thin films. *Appl. Phys. A*, 61:253, 1995.
- [Kaw95] H. Kawarada, T. Suesada und H. Nagasawa. Heteroepitaxial growth of smooth and contoured diamond thin films on silicon substrates via high quality silicon carbide buffer layers. *Appl. Phys. Lett.*, 66(5):583, 1995.
- [Kaw97] H. Kawarada, C. Wild, N. Herres, R. Locher und P. Koidl; H. Nagasawa. Heteroepitaxial growth of highly oriented diamond on cubic silicon carbide. *J. Appl. Phys.*, 81(8):3490, 1997.
- [Key72] R.W. Keyes. Figure of merit for semiconductors for high-speed switches. *Proc. IEEE*, Seite 225, 1972.
- [Lif90] Y. Lifshitz, S.R. Kasi und J.W. Rabalais. Subplantation model for film growth from hypothermal species. *Phys. Rev. B*, 41(15):10468, 1990.
- [Loc98] Roland Locher. Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg, 1998. private Mitteilung.
- [Luy92] W. Luyten, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx und J.L. Collins. Electron microscopy study of defects in synthetic diamond layers. *Phil. Mag. A*, 66(6):899, 1992.
- [Mae95] H. Maeda, K. Ohtsubo, M. Irie, N. Ohya, K. Kusakabe und S. Morooka. Determination of diamond [110] and [111] growth rate and formation of highly oriented diamond film by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition. *J. Mater. Res.*, 10(12):3115, 1995.
- [Mar87] P.M. Marée, J.C. Barbour, J.F. van der Veen, K.L. Kavanagh, C.W.T. Bulle-Lieuwma und M.P.A. Viegars. Generation of misfit dislocations in semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 62(11):4413, 1987.
- [Mat74] J.W. Matthews und A.E. Blakeslee. Defects in epitaxial multilayers. *J. Cryst. Growth*, 27:118, 1974.
- [Mil95] D.K. Milne, P.G. Roberts, P. John, M.G. Jubber, M. Liehr und J.I.B. Wilson. Epitaxy of diamond on silicon. *Diamond Rel. Mater.*, 4:394, 1995.
- [Nar89] J. Narayan, A.R. Srivatsa und K.V. Ravi. Mechanism of formation of <110> oriented fivefold microcrystallites in diamond films. *Appl. Phys. Lett.*, 54(17):1659, 1989.
- [Nar90] J. Narayan. Dislocations, twins and grain boundaries in CVD diamond thin films: Atomic structure and properties. *J. Mater. Res.*, 5(11):2414, 1990.
- [Phi94] F. Phillipp, R. Höschen, M. Osaki, G. Möbius und M. Rühle. New high-voltage atomic resolution microscope approaching 1 Å point resolution installed in Stuttgart. *Ultramicroscopy*, 56:1, 1994.
- [Pow93] A.R. Powell, K. Eberl, F.E. LeGoues und B.A. EK S.S. Iyer. Stability of strained $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ random alloy layers. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 11(3):1064, 1993.
- [Rei84] L. Reimer. *Transmission electron microscopy*. Springer-Verlag, Berlin, 1984.

- [Rob95a] J. Robertson. Mechanism of bias-enhanced nucleation and heteroepitaxy of diamond on Si. *Diamond Rel. Mater.*, 4:549, 1995.
- [Rob95b] J. Robertson, J. Gerber, S. Sattel, M. Weiler, K. Jung und H. Ehrhardt. Mechanism of bias-enhanced nucleation of diamond on Si. *Appl. Phys. Lett.*, 66(24):3287, 1995.
- [Ros98] H. Rose, M. Haider und K. Urban. Elektronenmikroskopie mit atomarer Auflösung. *Phys. Bl.*, 54(5):411, 1998.
- [Sau95] R. Sauer. Diamant als Elektronikmaterial. *Phys. Bl.*, 51(5):399, 1995.
- [Sch48] O. Scherzer. The theoretical resolution limit of the electron microscope. *J. Appl. Phys.*, 20:20, 1948.
- [Sch93] M. Schuster und N. Herres. Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie. In *Herbstschule Röntgenoptik des Arbeitskreises Realstruktur und des Arbeitskreises Röntgentopographie*, Güntersberge, 27.09-29.09. 1993.
- [Sch94] D. Schwarzbach, R. Haubner und B. Lux. Internal stresses in CVD diamond layers. *Diamond Rel. Mater.*, 3:757, 1994.
- [Sch96] M. Schreck und B. Stritzker. Nucleation and growth of heteroepitaxial diamond films on silicon. *phys. stat. sol. (a)*, 154:197, 1996.
- [Sch97] M. Schreck, K.-H. Thürer, R. Klarmann und B. Stritzker. Influence of the nucleation process on the azimuthal misorientation heteroepitaxial diamond films on Si(001). *J. Appl. Phys.*, 81(7):3096, 1997.
- [Sch98] M. Schreck, T. Baur, R. Fehling, M. Müller, B. Stritzker, A. Bergmaier und G. Dollinger. Modification of diamond film growth by a negative bias voltage in microwave plasma chemical vapor deposition. *Diamond Rel. Mater.*, 7:293, 1998.
- [She89] K. Shenai, R.S. Scott und B.J. Baliga. Optimum semiconductors for high-power electronics. *IEEE Trans. Electron. Devices*, 36:1811, 1989.
- [She93a] D. Shechtman, A. Feldman und J.L Hutchison. High-order twin boundaries in CVD diamond films. *Mater. Lett.*, 17:211, 1993.
- [She93b] D. Shechtman, A. Feldman, M.D. Vaudin und J.L Hutchison. Moire fringe images of twin boundaries in chemical vapor deposited diamond. *Appl. Phys. Lett.*, 62(5):487, 1993.
- [She94] D. Shechtman. Twin-determined growth of diamond films. *Materials Science and Engineering*, A184:113, 1994.
- [Siv94] F.R. Sivazlian, J.T. Glass und B.R. Stoner. Investigations of the low angle grain boundaries in highly oriented diamond films via transmission electron microscopy. *J. Mater. Res.*, 9(10):2487, 1994.
- [Som94] T. Soma und H.-Matsuo Kagaya. In *Properties of Silicon*. EMIS Datareviews Series No.4. INSPEC, IEE, London, UK, 1994.
- [Spe88] J.C.H. Spence. *Experimental high-resolution electron microscopy*. Oxford University Press, New York, 1988.
- [Spi81] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov und B.V. Derjaguin. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces. *J. Cryst. Growth*, 52:219, 1981.

- [Sta97] M. Stammer, R. Stöckel, L. Ley, M. Albrecht und H.P. Strunk. Diamond nucleation on silicon during bias treatment in chemical vapour deposition as analysed by electron microscopy. *Diamond Rel. Mater.*, 6:747, 1997.
- [Ste93] Dirk Stenkamp. *Kompositionelle und strukturelle Charakterisierung von verspannten Si/SiGe-Heterostrukturen mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie*. Dissertation, RWTH Aachen, 1993.
- [Sto92a] B.R. Stoner und J.T. Glass. Textured diamond growth on (100) β -SiC via microwave plasma chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 60(6):698, 1992.
- [Sto92b] B.R. Stoner, G.-H.M. Ma, S.D. Wolter und J.T. Glass. Characterization of bias-enhanced nucleation of diamond on silicon by *in vacuo* surface analysis and transmission electron microscopy. *Phys. Review B*, 45(19):11067, 1992.
- [Sto93] B.R. Stoner, S.R. Sahaida, J.P. Bade, P. Southworth und P.J. Ellis. Highly oriented, textured diamond films on silicon via bias-enhanced nucleation and textured growth. *J. Mater. Res.*, 8(6):1334, 1993.
- [Sue95] T. Suesada, N. Nakamura, H. Nagasawa und H. Kawanada. Initial growth of heteroepitaxial diamond on Si(001) substrates via β -SiC buffer layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34:4898, 1995.
- [Taf82] J. Taftø und O.L. Krivanek. Site-specific valence determination by electron energy-loss spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 48:560, 1982.
- [Thü97] K.-H. Thüerer, M. Schreck, B. Stritzker, N. Fuchs und P. Pongratz. Growth and defects of diamond facets under negative biasing conditions in a microwave plasma CVD process. *Diamond Rel. Mater.*, 6:1010, 1997.
- [Tzo94] Y. Tzou, J. Bruley, F. Ernst, M. Rühle und R. Rajj. TEM study of the structure and chemistry of a diamond/silicon interface. *J. Mater. Res.*, 9(6):1566, 1994.
- [Veg21] L. Vegard. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, 5:17, 1921.
- [Ver97] H. Verhoeven, A. Flöter, H. Reiß, R. Zachai, D. Wittorf und W. Jäger. Influence of the microstructure on the thermal properties of thin polycrystalline diamond films. *Appl. Phys. Lett.*, 71(10):1329, 1997.
- [Wil90] C. Wild, N. Herres und P. Koidl. Texture formation in polycrystalline diamond films. *J. Appl. Phys.*, 68(3):973, 1990.
- [Wil94] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert und P. Koidl. Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology. *Diamond and Related Materials*, 3:373, 1994.
- [Wit97a] D. Wittorf, W. Jäger, C.L. Jia, K. Urban, A. Flöter, H. Güttler und R. Zachai. Interfaces of CVD diamond films on silicon (001). In *Inst. Phys. Conf. Ser. No 157*, Seite 451, 1997.
- [Wit97b] D. Wittorf, W. Jäger, K. Urban, T. Gutheit, H. Güttler, G. Schulz und R. Zachai. Microstructure and growth of MWCVD diamond on $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ buffer layers. *Diamond Rel. Mat.*, 6:649, 1997.

- [Wit97c] D. Wittorf, C.L. Jia, W. Jäger, B. Grushko, K. Urban, X. Jiang, M. Paul und C.-P. Klages. Grain boundaries in diamond films on Si(100). In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Jgg. 466, Seite 27, 1997.
- [Won96] J. Won, A. Hatta, H. Yagyu, N. Jiang, M. Deguchi, M. Kitabatake, T. Ito, T. Sasaki und A. Hiraki. Effect of boron inclusion on the quality of chemical vapor deposited diamond films. *Diamond Films and Technology*, 6(3):171, 1996.
- [Wor94] C.J. Wort, C.G. Sweeny, M.A. Cooper, G.A. Scarsbrook und R.S. Sussmann. Thermal properties of bulk polycrystalline CVD diamond. *Diamond Rel. Mater.*, 3:1158, 1994.
- [Wur95] P. Wurzinger, M. Joksche und P. Pongratz. Defects and microstructure of CVD diamond as observed with TEM. In *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 146*, Seite 523, Oxford, 1995.
- [Wur97a] P. Wurzinger, N. Fuchs, P. Pongratz, M. Schreck, R. Heßmer und B. Stritzker. TEM investigations on the heteroepitaxial nucleation of CVD diamond on (001) silicon substrates. *Diamond Rel. Mater.*, 6:752, 1997.
- [Wur97b] P. Wurzinger, P. Pongratz, P. Hartmann, R. Haubner und B. Lux. Investigations of the boron incorporation in polycrystalline CVD diamond films by TEM, EELS and Raman spectroscopy. *Diamond Rel. Mater.*, 6:763, 1997.
- [Yug92] S. Yugo, T. Kimaru und T. Kanai. Nucleation mechanisms of diamond in plasma chemical vapor deposition. *Diamond Rel. Mater.*, 2:328, 1992.
- [Yug95] S. Yugo, K. Semoto, K. Hoshina, T. Kimura und H. Nakai. A modelling of diamond nucleation. *Diamond Rel. Mater.*, 4:903, 1995.
- [Zhu93] W. Zhu, X.H. Wang, B.R. Stoner, H.S. Kong, M.W. Braun und J.T. Glass. Geometric modeling of the diamond- β -SiC heteroepitaxially interface. *Diamond Rel. Mater.*, 2:590, 1993.

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. K. Urban bedanke ich mich herzlich für seine motivierende Betreuung, seinen wissenschaftlichen Rat und seine Anregungen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Der wissenschaftlichen Initiative von Herrn Prof. Dr. K. Urban ist die intensive Untersuchung der CVD-Diamantfilme am Institut für Mikrostrukturforschung des Forschungszentrums Jülich zu verdanken. Die Arbeit profitierte von der guten instrumentellen Ausstattung des Instituts sowie der hohen wissenschaftlichen Kompetenz der Mitarbeiter. Herr Prof. Dr. K. Urban förderte die Präsentation von Resultaten dieser Arbeit auf internationalen Fachkonferenzen und unterstützte damit die Möglichkeit des wissenschaftlichen Austausches auf diesem Forschungsgebiet.

Herrn Prof. Dr. W. Jäger danke ich für seine engagierte Betreuung. In vielen Diskussionen mit ihm, in die er seine große Erfahrung bezüglich der Mikrostruktur ähnlicher Materialsysteme einbrachte, konnten methodische und materialspezifische Fragestellungen geklärt werden. Auch nach seiner Berufung an das Institut für Mikrostrukturanalytik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel stand er stets für Fragen und Diskussionen zur Verfügung. Die gute und intensive Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. W. Jäger führte zur Veröffentlichung eines Großteils der Ergebnisse bereits vor Abschluß dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. B. Lengeler vom 2. Physikalischen Institut der RWTH Aachen danke ich für die freundlicherweise erfolgte Übernahme des Korreferats.

Die Rahmenbedingungen einer intensiven Zusammenarbeit in der Diamantforschung zwischen unserer Arbeitsgruppe und Arbeitsgruppen mit anderen methodischen Schwerpunkten wurden durch die Partnerschaft im vom BMBF geförderten Verbundprojekt „Entwicklung halbleitender Diamantschichten und deren Qualifikation als Material für aktive elektronische Bauelemente“ (Nr. 03 N 1001 BO) geschaffen. Insbesondere ist hier die konstruktive Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen des Forschungszentrums der Daimler-Benz AG in Ulm und des Fraunhofer-Instituts für Schicht- und Oberflächentechnik in Braunschweig hervorzuheben. Vom Daimler-Benz Forschungszentrum danke ich Frau Dr. M. Furgusson sowie den Herren Drs. A. Flöter, G. Schulz, R. Zachai und H. Güttler. Sie haben einen überwiegenden Teil der untersuchten Diamantschichten hergestellt. Herrn Dr. T. Gutheit danke ich für die Herstellung der $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Pufferschichten und die Durchführung der Messungen der Gitterparameter der Pufferschichten mittels der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie. Herrn Dr. H. Verhoeven danke ich für die Messungen der thermischen Leifähigkeit dünner Diamantschichten, welche zur Korrelation von Grenzflächenstrukturen herangezogen werden. Die Mitarbeiter der Diamant-Arbeitsgruppe gewährten mir eine freundliche Aufnahme bei meinem Aufenthalt im Daimler-Benz Forschungslabor, der es mir ermöglichte, nähere Einblicke in die Schichtherstellung von Diamant zu gewinnen. Den Herren Dr. Jiang, M. Paul und Dr. C.-P. Klages vom Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik danke ich für die Realisierung gemeinsamer Projekte und die Bereitstellung der CVD-Diamantschichten für die mikrostrukturellen Untersuchungen.

Bei Herrn Dr. R. Locher und Herrn Prof. Dr. Koidl vom Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik in Freiburg bedanke ich mich für die Deposition von CVD-Diamantschichten auf β -Siliziumkarbid-Substraten.

Herren R. Höschen und Dr. F. Phillipp sei für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente am Hochspannungselektronenmikroskop vom Typ JEOL JEM-ARM1250 am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart gedankt.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Mikrostrukturforschung des Forschungszentrums Jülich danke ich für die gute Zusammenarbeit in freundschaftlicher Arbeitsatmosphäre. Insbesondere habe ich mit den folgenden Kollegen eng zusammengearbeitet, denen ich an dieser Stelle danken möchte. Herr Dr. C.L. Jia hat erfolgreiche erste Untersuchungen von Diamantschichten am Institut durchgeführt und stand als Experte für Strukturen von Korngrenzen und Grenzflächen stets für Diskussionen zur Verfügung. Frau R. Schieren und Frau G. Waßenhofen danke ich für die hervorragenden Fotoarbeiten, Frau D. Meertens und Frau Dipl.-Ing. C. Diekert für Tips und Tricks bei der Präparation von Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie. Auch Herrn Dipl.-Ing. J. Hanßen, der für einen hervorragenden Zustand der Elektronenmikroskope sorgte, gilt mein Dank. Den Herren Dipl.-Phys. L. Houben (Institut für Schicht- und Ionentechnik, FZ Jülich), Dipl.-Phys. C. Metzmacher (Philips Forschungslaboratorium Aachen) und Dr. B. Kabius danke ich für die gemeinsamen Schritte bei der Anwendung der Elektronenenergieverlustspektroskopie für verschiedene Materialsysteme. Bei Herrn L. Houben möchte ich mich ausdrücklich auch noch für die Unterstützung bei der Installation des Betriebssystems LINUX bedanken. Den weiteren Elektronenmikroskopikern Frau Dipl.-Phys. B. Rahmati-Kalkboran, Frau Dr. M. Luysberg sowie den Herren Dipl.-Phys. R. Rosenfeld, Dipl.-Phys. P. Schall und den Drs. A. Thust, M. Lentzen und K. Tillmann danke ich für die freundschaftliche und intensive Zusammenarbeit.

Herrn Dipl.-Phys. F. Schmitz vom Institut für keramische Komponenten im Maschinenbau der RWTH Aachen gilt mein Dank für die Durchführung der Eigenspannungsmessungen der Diamantschichten.

Frau M. Becker danke ich für die Durchsicht des Manuskriptes.

Meiner Frau Maria sowie meinen Eltern Elke und Hans-Jürgen Wittorf danke ich besonders herzlich für ihre vielfältige Unterstützung.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3637
Februar 1999
ISSN 0944-2952